

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 49.

1. *Ueber die specifischen Wärmen verschieden zusammengesetzter Gläser; von A. Winkelmann.*

Eine Untersuchung über die thermische Leitungsfähigkeit verschiedener Gläser, die im hiesigen Institut von Hrn. Paalhorn ausgeführt wurde, liess es wünschenswerth erscheinen, die specifische Wärme der Gläser kennen zu lernen, um eventuell einen Zusammenhang der genannten beiden Grössen aufzudecken. Dies war die erste Veranlassung zu der im Folgenden mitgetheilten Untersuchung, die sich auf 18 verschiedene Gläser erstreckt; gleichzeitig sollte dieselbe Aufschluss darüber geben, mit welcher Genauigkeit sich die specifische Wärme eines Glases berechnen lässt, wenn seine chemische Zusammensetzung gegeben ist.

Eine systematische Untersuchung verschiedener Gläser in Bezug auf ihre specifische Wärme ist, soviel mir bekannt, bisher noch nicht ausgeführt. Die von Regnault und Dulong und Petit untersuchten vier Gläser¹⁾ zeigen in ihren specifischen Wärmen nur geringe Unterschiede (4 Proc.). Dagegen ist die specifische Wärme einer grösseren Anzahl von Mineralien untersucht und zwar von F. E. Neumann²⁾, Regnault³⁾, Kopp⁴⁾, Oeberg⁵⁾ und Sella.⁶⁾ Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sich die specifische Wärme eines Minerals aus der chemischen Zusammensetzung berechnen lässt; allerdings kommen Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung von 8 Proc. vor.

1) Landolt-Bornstein, Physik.-chem. Tabellen p. 70 c. 1883.

2) F. E. Neumann, Pogg. Ann. 23. p. 1. 1831.

3) Regnault, Pogg. Ann. 53. p. 60. 243. 1841.

4) Kopp, Lieb. Ann. 3. Suppl. p. 1. 289. 1864.

5) Oeberg, Stockholmer Acad. Nr. 8. p. 43. 1885; Beibl. 12. p. 521. 1888.

6) Sella, Göttinger Nachrichten p. 311. 1891.

Hr. Dr. Schott stellte aus den Beständen des hiesigen glastechnischen Laboratoriums mit bekannter Bereitwilligkeit die zu untersuchenden Gläser nebst Angabe ihrer chemischen Zusammensetzung zur Verfügung und gewährte durch vielfache Winke sowohl bei der Auswahl der Gläser als auch bei der späteren Ausführung der Versuche eine werthvolle Unterstützung.

§ 1. Methode.

Die angewandte Methode war die Regnault'sche. Die Gläser wurden in kleinen Stücken in ein Körbchen von Messingdraht gelegt und dieses wurde in einem Heizapparate an einem Seidenfaden so befestigt, dass das Gefäss des die Temperatur angegebenden Thermometers sich in der Mitte des Körbchens befand. Der Heizapparat bestand aus drei coaxialen Cylindern; durch die beiden Zwischenräume dieser Cylinder strömte der Wasserdampf eines Kochapparates, während in dem inneren Cylinder sich das Körbchen mit dem Thermometer befand. Der zuletzt genannte Cylinder war unten durch eine aufgeschliffene Metallplatte verschliessbar und trug oben eine ebenfalls aufgeschliffene Metallplatte, in der sich ein gut schliessender Kork befand, der das Thermometer und den Seidenfaden hindurchliess.

Nachdem die Temperatur des Thermometers hinreichend lange constant geworden war (es nahm dies etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch), wurde das Körbchen mit den Glasstücken in ein unter den Heizapparat geschobenes Calorimeter herabgelassen, unmittelbar, nachdem durch einen Gehülften die untere Verschlussplatte des Cylinders zur Seite geschoben war.

Das cylinderförmige Calorimeter von 10 cm Höhe und 9 cm Durchmesser bestand aus Messing; die benutzte Wassermenge war rund 500 g. Das Calorimeter stand zum Schutze gegen äussere Einflüsse auf drei Korkstückchen in einem zweiten Cylinder von 10,8 cm Durchmesser.

Das im Calorimeter verwandte Thermometer war in $0,1^{\circ}$ getheilt; 1° hatte eine Länge von 0,8 cm, sodass man mit Hülfe einer Lupe noch $0,01^{\circ}$ ablesen konnte; es wurde mit einem Normalthermometer Nr. 233, dessen Angaben auf das Gasthermometer reducirt waren, verglichen.

Das im Heizapparate gebrauchte Thermometer war gleich-

falls in $0,1^{\circ}$ getheilt; da die abzulesenden Temperaturen in der Nähe von 100° lagen, wurde die Correction durch directe Beobachtung in Wasserdämpfen ermittelt.

In dem Calorimeter befand sich ausser dem Thermometer noch ein Rührer, der vor dem Eintauchen des Korbchens gebraucht wurde, um den Gang der Temperatur festzustellen und diesen zur späteren Ermittlung des Einflusses der Umgebung zu benutzen. Nach dem Eintauchen des Korbchens wurde mit diesem selbst, durch den Seidenfaden gehalten, das Rühren bis zum Schlusse des Versuches fortgesetzt.

§ 2. Berechnung der Versuche.

Die Berechnung eines Versuches wurde nach der Formel

$$(p \cdot c + B) \{T - (t_2 + \Delta t_2)\} = (P + A) (t_2 + \Delta t_2 - t_1)$$

ausgeführt. Es bedeutet:

p das Gewicht des untersuchten Glases in Gramm;

c die gesuchte specifische Wärme des Glases;

P das Gewicht des Wassers in Gramm;

A den Wasserwerth des Calorimeters, Rührers und Thermometers;

B den Wasserwerth des Messingkorbchens;

T die Temperatur der Substanz vor dem Eintauchen;

t_1 die Anfangstemperatur des Calorimeters;

t_2 die Endtemperatur des Calorimeters;

Δt_2 die Correction an t_2 , die den Einfluss der Umgebung berücksichtigt.

Zur Bestimmung des Wasserwerthes A wurde die specifische Wärme des Messings gleich $0,093$ gesetzt. Das Calorimeter, welches nahe bis an den Rand gefüllt wurde, wog $142,70$ g, der Wasserwerth ist $13,27$. Der Wasserwerth des Rührers und Thermometers, letzterer aus den Dimensionen abgeleitet, ist $1,86$; daher $A = 15,13$.

Es wurden zwei Korbchen aus Messing benutzt; ihr Wasserwerth ist $2,864$ resp. $2,184$; vgl. § 3.

Um die Berechnung der Correction Δt_2 zu zeigen, möge eine vollständige Beobachtungsreihe mitgetheilt werden. Die Anfangstemperatur wurde meistens so gewählt, dass keine oder nur eine geringe Aenderung mit wachsender Zeit eintrat; es wurde dies dadurch erreicht, dass man das Calorimeter längere

Zeit vor dem Versuche an den für dasselbe bestimmten Ort brachte und dann unmittelbar vor dem Versuche das Gewicht des Wassers bestimmte. Die Ablesungen der Calorimeter-temperaturen geschahen von 20 zu 20 Secunden.

Glas S. 201.

Temperatur	Secunden	Intervalle	
14,645	0	0	
14,655	60	3	
14,655	120	6	
14,660	180	9	
—	200	10	Mem. d. Eint.: $\Theta_0 = 14,662$.
15,08	220	11	
17,92	240	12	
18,06	260	13	
18,065	280	14	
18,065	300	15	$\Theta_n = 18,065$.
18,055	320	16	
18,05	340	17	
18,04	360	18	
18,03	380	19	
18,03	400	20	
18,02	420	21	

Die Bestimmung der Correction Δt_2 wurde nach der Formel von Pfaundler¹⁾

$$\Delta t_2 = n \cdot v + \frac{v' - v}{t' - t} \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \Theta + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} - n \cdot t \right\}$$

ausgeführt. Hier bedeutet:

v die Temperaturänderung pro Intervall von 20 Sec. *vor* dem Eintauchen; in dem obigen Beispiel ist

$$v = -\frac{0,015}{9} = -0,0017;$$

v' die Temperaturänderung pro Intervall *nach* dem Eintauchen, nachdem diese Aenderung constant geworden ist; in dem obigen Beispiel trifft dies vom 15. Intervall an zu; es ist

$$v' = \frac{0,045}{6} = 0,0075$$

t die mittlere Temperatur vor dem Eintauchen, $t = 14,65$;

t' die mittlere Temperatur nach dem Eintauchen, nachdem v' constant geworden, $t' = 18,04$;

Θ_0 die Temperatur im Moment des Eintauchens, $\Theta_0 = 14,662$;

1) Pfaundler, Pogg. Ann. 129. p. 117. 1866.

Θ_n die Endtemperatur nach dem Ausgleich, $\Theta_n = 18,065$;
 n die Zahl der Intervalle von Θ_0 bis Θ_n , $n = 5$.

Mit diesen Werthen wird $\Delta t_2 = 0,0245$, ferner $(t_2 + \Delta t_2 - t_1) = (\Theta_n + \Delta t_2 - \Theta_0) = 3,427$.

Bei dem so schnell verlaufenden Versuche lässt sich mit genügender Genauigkeit die Berechnung der Correction etwas kürzer in folgender Weise gestalten. Es werden v und v' berechnet; die Anfangstemperatur ist 14,662, die Endtemperatur 18,065 wie oben. Für das Intervall 10—11 beträgt die Correction nahezu v , weil die Temperatur 15,08 nur wenig von 14,66 abweicht. Unter der gleichen Voraussetzung beträgt die Correction für das Intervall 11—12 $\frac{1}{2}(v' + v)$; für jedes Intervall 12—15 beträgt die Correction v' , weil die Temperatur sich nur wenig ändert. Man hat daher

Intervall 10—11, Correction = v	= - 0,0017
„ 11—12, „ = $\frac{1}{2}(v' + v)$	= + 0,0029
„ 12—15, „ = $3 v'$	= + 0,0225
	$\Delta t_2 = + 0,0237$

in naher Uebereinstimmung mit dem früher bestimmten Werth $\Delta t_2 = 0,0245$.

Ferner war in dem oben angegebenen Versuche: $T = 99,24$;
 $P = 534,23$; $A = 15,13$; $B = 2,864$; $p = 107,21$; $t_2 + \Delta t_2 = 18,089$; $t_1 = 14,662$.

Diese Werthe liefern $c = 0,1897$.

Es möge bemerkt werden, dass die Correction Δt_2 im Mittel 0,023 betrug, und da die Temperatursteigerung, die das Calorimeter erfuhr, grösser als 3° war, ist Δt_2 geringer als 1 Proc. dieses Werthes.

§ 3. Beobachtungen.

Im Folgenden sind die Beobachtungen nach der Grösse der specifischen Wärme geordnet. In der zweiten Verticalreihe ist neben der fortlaufenden Nummer die Fabriknummer des betreffenden Glases angegeben. Die Bedeutung der an der Spitze der Reihen stehenden Buchstaben ist die gleiche wie in § 2.

Tabelle I.

A = 15,13.

Fortl. Nr.	Fabrik- Nr.	T	$t_2 + \Delta t_2$	$(t_2 + \Delta t_2) - t_1$	P	B	p	c	Mittel von c
1	S. 185	99,34	19,83	3,556	532,48	2,864	93,26	0,2319	0,2318
		99,47	17,48	3,590	542,14	2,184	96,22	0,2309	
		99,42	18,87	3,772	529,79	2,184	100,31	0,2326	
2	S. 205	99,50	17,80	3,430	542,11	2,864	94,33	0,2176	0,2182
		99,05	17,35	3,550	541,70	2,184	100,67	0,2186	
		99,01	19,50	3,609	530,10	2,184	103,30	0,2184	
3	172III	99,42	17,98	3,231	520,49	2,864	87,87	0,2090	0,2086
		99,40	18,71	2,827	518,67	2,864	76,06	0,2082	
4	164III	99,46	17,69	3,770	529,33	2,184	112,02	0,2046	0,2044
		99,50	17,51	3,431	516,16	2,864	94,88	0,2041	
5	802	99,45	18,29	3,376	508,10	2,864	93,08	0,2031	0,2038
		99,77	18,39	3,295	522,10	2,864	92,95	0,2032	
		99,90	18,09	3,475	526,94	2,184	101,80	0,2050	
6	16III	99,66	18,65	4,018	513,86	2,184	120,81	0,1991	0,1988
		99,60	18,77	3,759	514,51	2,184	113,06	0,1986	
7	165III	99,50	19,13	3,977	519,27	2,184	124,10	0,1955	0,1958
		99,50	17,41	3,316	526,47	2,864	96,90	0,1962	
8	1419	99,71	18,01	3,657	526,09	2,864	111,72	0,1912	0,1907
		99,40	18,78	3,745	531,26	2,184	121,88	0,1903	
		99,24	18,09	3,427	534,23	2,864	107,21	0,1897	
9	S. 201	99,20	18,29	3,652	524,95	2,184	116,72	0,1901	0,1901
		98,98	17,32	3,541	525,52	2,864	108,13	0,1904	
		99,58	18,81	3,460	530,53	2,864	108,68	0,1887	
10	290	99,55	18,06	3,767	513,14	2,184	117,92	0,1886	0,1887
		99,41	17,52	3,475	514,01	2,864	103,76	0,1888	
11	665	99,78	19,56	3,850	541,67	2,864	144,75	0,1648	0,1644
		99,74	17,31	3,942	525,46	2,184	144,18	0,1642	
12	121III	99,61	18,10	3,632	530,75	2,864	130,70	0,1642	0,1617
		99,64	17,53	3,355	531,65	2,184	124,93	0,1613	
		99,58	19,40	3,096	531,38	2,184	116,63	0,1623	
13	S. 206	99,39	17,58	3,130	531,47	2,184	115,90	0,1616	0,1589
		98,97	18,82	3,595	537,89	2,184	142,72	0,1585	
		99,01	17,48	3,572	524,05	2,864	130,78	0,1587	
14	S. 95	99,15	19,40	3,575	524,85	2,184	138,07	0,1595	0,1464
		99,10	18,62	3,443	529,03	2,864	139,52	0,1463	
		99,19	17,21	3,390	530,07	2,184	138,72	0,1468	
15	1442	99,27	18,00	3,391	528,30	2,864	135,64	0,1461	0,1398
		99,59	19,03	3,695	529,03	2,184	163,08	0,1398	
16	S. 120	99,70	19,33	3,787	522,22	2,184	165,42	0,1399	0,1359
		99,43	17,87	3,595	512,05	2,184	155,12	0,1357	
		99,42	17,97	3,640	512,51	2,184	157,57	0,1358	
17	O. 331	99,30	18,07	3,551	521,78	2,184	156,45	0,1361	0,1257
		99,50	17,42	3,634	533,43	2,184	176,28	0,1254	
		99,51	18,68	3,250	521,23	2,864	148,46	0,1260	
18	S. 163	99,50	18,34	3,396	469,64	2,864	214,30	0,08130	0,08174
		99,50	18,19	3,417	471,48	2,864	214,63	0,08188	
		99,37	18,38	3,410	550,15	2,184	263,46	0,08205	

Die Differenz der Einzelwerthe erreicht bei keinem Glase 1 Proc.; das Glas Nr. 5 zeigt die Maximaldifferenz von 0,93 Proc. Jene Gläser, für welche drei Beobachtungen angestellt sind, wurden zuerst untersucht; später begnügte man sich mit zwei Beobachtungen als ausreichend.

Die Frage, ob die Versuche *constante* Fehlerquellen enthalten, hat sich besonders auf drei Punkte zu erstrecken: 1. Besitzt die Substanz im Moment des Eintauchens jene Temperatur, die sie im Heizapparate hatte? 2. Welchen Einfluss hat ein Fehler in dem Wasserwerthe *A* auf das Resultat? 3. Wie wirken *constante* Fehler in den Temperaturangaben?

ad 1. Da das Körbchen mit der Substanz unmittelbar nach dem Oeffnen des Schiebers in sehr kurzer Zeit (einem Bruchtheil einer Secunde) in das Wasser des Calorimeters, welches eine vorher genau fixirte Stellung hatte, eingetaucht wurde, ist die Wärmeabgabe an die äussere Luft nur gering. Regnault¹⁾ hat gezeigt, wie man derselben Rechnung tragen kann, indem man die Erwärmung des Calorimeters durch eine Substanz *ohne* Körbchen und dann durch die gleiche Substanz *mit* dem Körbchen beobachtet. Ich habe drei Versuche mit einem Körbchen allein (d. h. ohne Glas, im übrigen aber in der gleichen Weise wie bei den sonstigen Versuchen) ausgeführt und für den Wasserwerth des Körbchens, das aus Messingdraht bestand, 2,184 gefunden. Da das Körbchen 24,23 g wiegt, so würde sich mit der specifischen Wärme 0,093 des Messings, für den Wasserwerth 2,251 berechnen. Der beobachtete Werth 2,184, der dem abkühlenden Einflusse des Weges vom Heizgefäss zum Calorimeter Rechnung trägt, wurde den Berechnungen zu Grunde gelegt. Berechnet man aus diesem Werthe die (scheinbare) specifische Wärme des Messings, so findet man 0,09015. Mit diesem Werthe wird der Wasserwerth des zweiten Körbchens von 31,76 g gleich 2,864, der der Berechnung zu Grunde gelegt ist. Es wurde ferner zur Controlle die specifische Wärme des Messings untersucht. Zu dem Zwecke wurden 335,77 g Messing in das Körbchen, dessen Wasserwerth 2,864 ist, gebracht und in der gewöhnlichen Weise untersucht. Die Resultate der beiden Beobachtungen sind folgende:

1) Regnault, Pogg. Ann. 122. p. 272. 1864.

T	$(t_2 + \Delta t_2)$	$\frac{(t_2 + \Delta t_2)}{t}$	P	A	B	p	c
98,99	17,92	5,078	530,23	15,13	2,864	335,77	0,09320
99,07	20,46	4,992	522,82	15,13	2,864	335,77	0,09321

Dass die beiden Werthe von c fast identisch sind, beruht auf Zufall.

Um den Einfluss eines Fehlers in dem Wasserwerthe B auf das Endresultat zu zeigen, wurde in dem Beispiel des § 2 der Wasserwerth von B um 1 Proc. grösser angenommen. Man erhält dann für die spezifische Wärme 0,1894 statt des früheren Werthes 0,1897, also eine Differenz von 0,16 Proc.

ad 2. Der Wasserwerth A des Calorimeters, Rührers und Thermometers lässt sich experimentell nur schwer bestimmen. Das Calorimeter, welches nahe bis zum Rande gefüllt war, repräsentirt nach dem Einbringen der Substanz einen etwas grösseren Wasserwerth als vorher. Beim Thermometer ist wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases eine Unsicherheit über das Glasgewicht vorhanden, welches in Rechnung zu ziehen ist; dieser Einfluss ist um so grösser, je dicker der Stiel des Thermometers ist. Es hat aber bei dem benutzten grossen Wassergewicht selbst ein grösserer Fehler von A nur einen kleinen Einfluss auf c ; würde man in A einen Fehler von 3 Proc. voraussetzen, so würde sich in dem früher gegebenen Beispiel c blos um 0,10 Proc. ändern.

ad 3. Bei der Temperaturdifferenz $\{T - (t_2 + \Delta t_2)\}$ ist ein kleiner Fehler in den Hunderteln ohne Belang. Bei der Temperaturdifferenz $(t_2 + \Delta t_2 - t_1)$ ist dagegen ein Fehler von grösserer Bedeutung; da aber beide Temperaturen t_1 und t_2 an dem gleichen Thermometer abgelesen werden, ist ein *constanter* Fehler, der 0,01° überschreitet, unwahrscheinlich; dieser hätte auf c einen Einfluss von 0,33 Proc.

Fasst man das Gesagte zusammen, so ergibt sich, dass die *constanten* Fehler im ungünstigsten Falle zusammen die Höhe von 0,6 Proc. erreichen.

§ 4. Berechnung der specifischen Wärmen aus der chemischen Zusammensetzung.

Nach dem Wöstyn'schen Gesetz¹⁾ ist

$$C = \frac{n_1 \cdot a_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot a_2 \cdot c_2 + n_3 \cdot a_3 \cdot c_3 + \dots}{n_1 \cdot a_1 + n_2 \cdot a_2 + n_3 \cdot a_3 + \dots}$$

Hier bezeichnet

C die gesuchte specifische Wärme der Verbindung;

$c_1, c_2 \dots$ die specifischen Wärmen der Elemente;

$a_1, a_2 \dots$ die Atomgewichte der Elemente,

$n_1, n_2 \dots$ die Zahl der einzelnen Atome, die in der Verbindung enthalten sind.

Kopp²⁾ hat nach der gleichen Formel eine grosse Anzahl von starren Verbindungen berechnet und dabei für alle Elemente das Product $c \cdot a$ (die Atomwärme) gleich 6,4 gesetzt mit Ausnahme folgender Elemente:

für S und P wurde $c \cdot a$ gesetzt	5,4
„ Fl	5,0
„ O	4,0
„ Si	3,8
„ B	2,7
„ H	2,3
„ C	1,8

Nach den Kopp'schen Atomwärmen erhält man für die specifischen Wärmen der einzelnen Bestandtheile, die in den untersuchten Gläsern vorkommen, folgende Werthe:

(I)	Specifische Wärme ³⁾		Specifische Wärme	
	Zn. O	0,128	BaO	0,0680
	B ₂ O ₃	0,249	Mn ₂ O ₃	0,1574
	Al ₂ O ₃	0,241	Na ₂ O	0,2709
	SiO ₂	0,197	K ₂ O	0,1787
	As ₂ O ₃	0,125	Li ₂ O	0,5600
	PbO	0,0466	CaO	0,1860
	MgO	0,260	P ₂ O ₅	0,2169

1) Wöstyn, Pogg. Ann. 76. p. 129. 1849.

2) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. 3. p. 329 (1864 u. 1865).

3) Die Werthe der ersten Verticalreihe sind von Kopp berechnet; die Werthe der zweiten Verticalreihe von BaO bis P₂O₅, die von Kopp nicht angegeben sind, wurden von mir berechnet.

Tabelle II.
Chemische Zusammensetzung.

Laufende Nr.	Fabrik- Nr.	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	Pb.O	MgO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃
1	S. 185	—	71,8	—	—	—	22,4	—	4,7	8,0	—	5,8	—	—	—
2	S. 205	—	69,1	—	—	—	18,0	0,2	—	8,0	—	—	—	—	—
3	172III	64,4	12,0	—	—	11,0	4,5	—	—	14,0	—	—	—	—	0,1
4	164III	55,0	—	—	—	—	17,0	—	—	10,0	14,0	—	—	—	—
5	802	71,0	14,0	—	—	—	5,0	—	—	14,0	—	—	—	—	—
6	16III ¹⁾	67,8	2,0	7,0	—	—	2,5	—	—	10,5	—	—	7,0	—	0,2
7	165III	73,8	—	5,0	—	—	3,5	—	—	16,8	—	—	7,0	—	0,2
8	1419	67,9	—	5,8	8,1	—	1,0	0,3	—	—	12,0	—	—	—	0,1
9	S. 201	—	3,0	—	—	—	10,0	0,5	—	—	—	—	—	—	—
10	290	58,7	—	—	—	—	—	0,3	—	—	33,0	—	8,0	—	—
11	665	—	41,0	59,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	121III	51,3	14,0	5,0	—	—	4,5	0,2	25,0	—	—	—	—	—	—
13	S. 206	—	3,0	—	—	—	8,0	1,5	28,0	—	—	—	—	59,5	—
14	S. 95	—	3,0	—	—	—	1,5	1,5	8,8	—	—	—	—	56,0	—
15	1442	94,2	10,2	7,8	—	—	5,0	0,7	42,1	—	—	—	—	—	—
16	S. 120	—	42,8	—	—	—	5,0	0,2	—	—	—	—	—	—	—
17	O. 331 ²⁾	45,22	—	—	46,0	—	—	0,2	—	—	7,5	—	—	—	—
18	S. 163	22,0	—	—	78,0	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—	0,08

1) Thermometernormalglas.

2) Gewöhnliches Flinnglas.

Führt man mit diesen Werthen die Berechnung nach der Formel

$$C = \frac{p_1 \cdot k_1 + p_2 \cdot k_2 + p_3 \cdot k_3 + \dots}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots}$$

durch, wo $k_1, k_2 \dots$ die specifischen Wärmen der Bestandtheile, $p_1, p_2 \dots$ die Gewichtsmengen dieser Bestandtheile in dem betreffenden Glase bedeuten, so erhält man in der Tabelle III die Werthe, die unter „berechnet Kopp“ stehen. Die Tabelle II gibt die chemische Zusammensetzung der Gläser in übersichtlicher Darstellung an.

Tabelle III.
Specifische Wärme.

Nr.	beobachtet	berechnet Kopp	beob.-ber. in Proc.	berechnet Winkelmann	beob.-ber. in Proc.
1	0,2318	0,2652	- 14,4	0,2488	- 7,3
2	0,2182	0,2406	- 10,3	0,2262	- 3,7
3	0,2086	0,2180	- 4,5	0,2092	- 0,3
4	0,2044	0,2122	- 3,8	0,2040	+ 0,2
5	0,2038	0,2139	- 5,0	0,2063	- 1,7
6	0,1988	0,2038	- 2,5	0,1985	+ 0,2
7	0,1958	0,2020	- 3,2	0,1964	- 0,3
8	0,1907	0,1935	- 1,5	0,1888	+ 1,0
9	0,1901	0,2169	- 14,1	0,1947	- 2,4
10	0,1887	0,1898	- 0,6	0,1893	- 0,3
11	0,1664	0,1776	- 8,0	0,1710	- 4,0
12	0,1617	0,1704	- 5,4	0,1640	- 1,4
13	0,1589	0,1766	- 11,0	0,1576	+ 0,8
14	0,1464	0,1603	- 9,5	0,1442	+ 1,5
15	0,1398	0,1442	- 3,2	0,1389	+ 0,7
16	0,1359	0,1431	- 5,3	0,1388	- 2,1
17	0,1257	0,1272	- 1,2	0,1272	- 1,2
18	0,08174	0,07969	+ 2,5	0,08201	- 0,3

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach Kopp berechneten Werthen sind theilweise bedeutend und steigen bis zu 14,4 Proc. Es war dieses Resultat nach den Vergleichen, die Kopp selbst zwischen den beobachteten und berechneten specifischen Wärmen zahlreicher Verbindungen angestellt, zu erwarten; so ist, um nur ein Beispiel anzuführen, die von Kopp berechnete specifische Wärme von PbO gleich 0,0466, während er selbst einen um 18 Proc. und Regnault einen um 10 Proc. grösseren Werth beobachtet hat.

Führt man, soweit dies möglich ist, statt der *berechneten* specifischen Wärmen der Verbindungen, die das Glas zusammensetzen, die *beobachteten* ein, so erhält man eine viel weitergehende Uebereinstimmung. Da die Beobachtungen von Regnault fast in demselben Temperaturintervall (etwa 15° bis 99°) ausgeführt sind, wie die oben mitgetheilten Untersuchungen der Gläser, so sind ausschliesslich die Regnault'schen Beobachtungen zu Grunde gelegt; nämlich:

Verbindung	Specifische Wärme	Temperaturintervall
ZnO	0,1248	17—98
B ₂ O ₃	0,2374	16—98
Al ₂ O ₃	0,2074 ¹⁾	8—98
SiO ₂	0,1913	13—99
As ₂ O ₅	0,1276	13—97
PbO	0,05118	22—98
MgO	0,2439	24—100

Von den übrigen Bestandtheilen der Gläser liegen, so weit mir bekannt, keine Beobachtungen vor. Für die Berechnung der specifischen Wärmen dieser Bestandtheile, die sämmtlich O enthalten, ist es von besonderer Wichtigkeit, welcher Werth für die Atomwärme des O in starren Verbindungen eingeführt wird. Wüllner²⁾ hat diese Atomwärme aus den Beobachtungen Regnault's berechnet und findet im Mittel 4,2. Dieser Werth ist deshalb zur Berechnung benutzt.

1. **BaO.** Atomgewicht Ba = 136,8. Zur Berechnung ging man von der specifischen Wärme von BaCl₂ aus, die von Regnault in dem Intervall 14° bis 98° zu 0,08957 bestimmt wurde; hiermit wird die Molecularwärme von BaCl₂ gleich 18,6. Die Atomwärme des Cl in starren Verbindungen ist nach Wüllner's Berechnung³⁾ 6,26; damit wird die Atomwärme von Ba gleich 6,08. Da die Atomwärme des O, wie erwähnt, gleich 4,2 zu setzen ist, erhält man für die Molecularwärme von BaO 10,28 und die specifische Wärme von BaO 0,06728.

2. **Mn₂O₃.** Atomgewicht Mn = 54,8. Nach Regnault ist die specifische Wärme von Mn (welches etwas Si enthält)

1) Diese Zahl ist das Mittel der Werthe 0,1976 für Corund und 0,2173 für Sapphir.

2) Wüllner, Exp.-Physik. 3. p. 590. 1885.

3) Wüllner, l. c. p. 590. Der obige Werth ist das Mittel von 6,40 und 6,13.

0,1217 zwischen 14° und 97° . Die Atomwärme von Mn wird hiermit 6,67; die Molecularwärme von Mn_2O_3 wird 25,94, die specifische Wärme 0,1646.

Ferner ist von Regnault die specifische Wärme von MnO gleich 0,1570 zwischen 13° und 98° bestimmt. Die Molecularwärme von MnO wird 11,11, die Molecularwärme von Mn_2O_3 wird 26,42, die specifische Wärme 0,1676. Das Mittel der beiden Werthe ist 0,1661.

3. Na_2O . Atomgewicht Na = 23. Die specifische Wärme von Na, die nur zwischen -28° und $+6^{\circ}$ bestimmt wurde, ist mit den übrigen Werthen nicht vergleichbar und wurde deshalb bei der Berechnung von Na_2O nicht berücksichtigt. Nach Regnault ist die specifische Wärme von NaCl 0,2140 zwischen 15° und 98° . Die Molecularwärme von NaCl wird 12,50, die Atomwärme von Na 6,24. Die Molecularwärme von Na_2O wird 16,68, die specifische Wärme 0,2690.

Ferner ist nach Regnault die specifische Wärme von NaJ 0,08684 zwischen 16° und 99° . Die Molecularwärme von NaJ wird 12,98. Die Atomwärme von J ist 6,84; daher die Atomwärme von Na gleich 6,14. Die Molecularwärme von Na_2O ist deshalb 16,48 und die specifische Wärme 0,2658. Das Mittel der beiden Werthe ist 0,2674.

4. K_2O . Atomgewicht K = 39. Die specifische Wärme von K ist nur zwischen -78° und 0° bestimmt und wurde deshalb nicht berücksichtigt. Aus der specifischen Wärme von Chlorkalium 0,1729 zwischen 14° und 99° nach Regnault ergibt sich die Molecularwärme gleich 74,4; hieraus in der gleichen Weise wie bei Na_2O für die specifische Wärme von K_2O 0,1864.

Ferner ist die specifische Wärme von KJ 0,08191 zwischen 20° und 99° nach Regnault; hieraus die Molecularwärme von KJ gleich 13,47, und die specifische Wärme von K_2O 0,1857. Das Mittel der beiden ist 0,1860.

5. Li_2O . Atomgewicht Li = 7,0. Die specifische Wärme von Li ist nach Regnault 0,9408 zwischen 27° und 99° ; hiermit wird die specifische Wärme von Li_2O 0,5793.

Ferner ist die specifische Wärme von LiCl 0,2821 zwischen 13° und 97° ; damit wird die specifische Wärme von Li_2O 0,5207. Der Mittelwerth ist 0,5497. Der Unterschied der

beiden Werthe, aus dem das Mittel berechnet wurde, ist gross; für die spätere Berechnung der Gläser ist dies indessen nicht von grossem Einfluss, weil nur ein Glas Li enthält und zwar in kleiner Menge.

6. CaO . Atomgewicht $\text{Ca} = 39,9$. Die spezifische Wärme von Ca ist 0,1804 zwischen 0° und 100° nach Bunsen; hiermit wird die spezifische Wärme von CaO 0,2039.

Ferner ist die spezifische Wärme von CaCl_2 0,1642 zwischen 23° und 99° nach Regnault; hiermit wird die spezifische Wärme von CaO 0,1767. Das Mittel ist 0,1903.¹⁾

7. P_2O_5 . Atomgewicht von $\text{P} = 31$. Die spezifische Wärme von P ist unsicher und deshalb nicht berücksichtigt. Die spezifische Wärme von $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_7$ ist nach Regnault 0,08208 zwischen 11° und 98° , die Molecularwärme ist deshalb 48,16. Aus der specifischen Wärme von PbO folgt die Molecularwärme von $\text{PbO} = 11,38$. Deshalb ist die Molecularwärme von $\text{P}_2\text{O}_5 = 48,16 - 2 \cdot 11,38 = 25,40$; damit wird die spezifische Wärme von $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,1789$.

Ferner ergibt sich aus der specifischen Wärme von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, die nach Regnault 0,2283 zwischen 17° und 98° ist, die Molecularwärme 60,73. Da die Molecularwärme von Na_2O (vgl. oben) = 0,2674 · 62 ist, so wird die spezifische Wärme von $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,1941$. In ähnlicher Weise liefert die spezifische Wärme von $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, die nach Regnault 0,1910 zwischen 17° und 98° ist, die Molecularwärme 63,03 und die spezifische Wärme von P_2O_5 0,1975. Das Mittel der drei Werthe ist 0,1902.

Oeberg hat aus seinen Mineraluntersuchungen die specifische Wärme folgender Verbindungen, die oben behandelt sind, berechnet.

Specifische Wärme, berechnet von		
	Oeberg	Winkelmann
Na_2O	0,228; 0,242; 0,234	0,2674
K_2O	0,146; 0,142	0,1860
Li_2O	0,450	0,5497
CaO	0,164	0,1903

1) F. E. Neumann (Pogg. Ann. 23. p. 33. 1831) hat die specifische Wärme von CaO zu 0,196 berechnet, während, wie Neumann mittheilt, Lavoisier und Laplace 0,217 (die Angabe 0,271 ist, wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, ein Druckfehler) beobachtet haben.

Wie man sieht, sind sämmtliche Werthe Oeberg's kleiner, als die von mir berechneten; ich habe aber geglaubt, diese Resultate für die Bestimmung der specifischen Wärme nicht berücksichtigen zu sollen und stelle im Folgenden zunächst alle Werthe zusammen, die der Berechnung zu Grunde gelegt sind.

(II)	Specifische Wärme		Specifische Wärme	
	ZnO	0,1248	BaO	0,08728
	B ₂ O ₃	0,2374	Mn ₂ O ₃	0,1661
	Al ₂ O ₃	0,2074	NaO	0,2674
	SiO ₂	0,1913	K ₂ O	0,1860
	As ₂ O ₃	0,1276	Li ₂ O	0,5497
	PbO	0,05118	CaO	0,1903
	MgO	0,2439	P ₂ O ₅	0,1902

Mit diesen Werthen erhält man die in Tabelle III unter Spalte „berechnet Winkelmann“ mitgetheilten Werthe; die Differenzen gegenüber den beobachteten Werthen, ausgedrückt in Procenten, stehen in der folgenden Spalte.

Es kommen dreimal (Nr. 1, 2, 11) Differenzen vor, die 3 Proc. überschreiten. Die grösste Differenz von 7,3 Proc. in Nr. 1 ist, wie Hr. Dr. Schott mitzuthellen die Güte hatte, theilweise durch die nicht ganz zuverlässig anzugebende Zusammensetzung dieses Glases bedingt. Der angegebene Gehalt von 5,8 Li₂O ist thatsächlich nicht vorhanden, weil das benutzte Li₂O nicht trocken war. Da aber Li₂O eine grosse specifische Wärme hat, so würde der berechnete Werth der specifischen Wärme dieses Glases bei einem kleineren Gehalt an Li₂O sich kleiner herausstellen, als der in der Tabelle angegebene. Dagegen sind die Differenzen in Nr. 2 und 11 von 3,7 resp. 4,0 Proc. durch eine etwaige Ungenauigkeit in der Zusammensetzung nicht zu erklären. Stellt man die Differenzen, die mehr als 2 Proc. betragen, zusammen, so hat man die Nr. 1, 2, 9, 11 und 16 mit den Differenzen 7,3; 3,7; 2,4; 4,0; 2,1 Proc. Von diesen Gläsern haben die Nr. 1, 2, 11 und 16 einen hohen Borsäuregehalt und hierdurch wird man auf die Vermuthung geführt, dass die specifische Wärme der Borsäure vielleicht zu gross in die Rechnung eingeführt ist.

Diese Vermuthung erhält eine Stütze durch die Beobachtungen, die sich auf Verbindungen der Borsäure beziehen. Nach Regnault ist die specifische Wärme von PbB₂O₄ gleich

0,09046. Aus der Molecularwärme von PbB_2O_4 erhält man durch Abzug der Molecularwärme von PbO die Molecularwärme von B_2O_3 gleich 15,038; damit wird die specifische Wärme von B_2O_3 0,2158. — Ferner erhält man aus der von Regnault bestimmten specifischen Wärme von PbB_4O_7 0,1141 in ähnlicher Weise die specifische Wärme von B_2O_3 0,2153. — Diese so ermittelten Werthe der specifischen Wärme der Borsäure stimmen untereinander nahe überein, zeigen aber gegenüber dem direct von Regnault ermittelten Werth 0,2374 einen Unterschied von 10 Proc. Um zu untersuchen, ob der letztere Werth richtig ist, wurde die specifische Wärme der Borsäure bestimmt.

§ 5. Untersuchung der Borsäure.

Da die Borsäure in Wasser löslich ist, musste die Untersuchung in einer anderen Flüssigkeit durchgeführt werden; es wurde hierzu Petroleum gewählt.¹⁾ Die frisch geschmolzene Borsäure wurde in eins der beiden Messingkörbchen gelegt und in dem Heizapparate erhitzt. Das Thermometer des Heizapparates zeigte nach Verlauf der üblichen Zeit eine Temperatur, die höher war, als nach dem Barometerstand zu erwarten war und stieg um $0,43^\circ$ über die aus dem Barometerstand berechnete Temperatur der den Heizapparat durchströmenden Wasserdämpfe. Trotz dieser auffallenden Erscheinung wurde der Versuch ausgeführt und ergab für die specifische Wärme der Borsäure den Werth 0,2348. Auch die folgenden Versuche zeigten übereinstimmend, dass in dem Heizapparate bei Anwesenheit der Borsäure das Thermometer eine höhere Temperatur, als die der Dämpfe annahm. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem Wassergehalt der in dem inneren Heizraum vorhandenen Luft. Die Borsäure nimmt den Wasserdampf der Luft auf und wird hierdurch erwärmt; diese Erwärmung überträgt sich auf das Thermometer, dessen Gefäß ringsum von Borsäure eingeschlossen ist. Die Richtigkeit dieser Erklärung wurde in zweifacher Weise geprüft. Erstens konnte die Gewichtszunahme des Körbchens mit Bor-

1) Regnault benutzte Terpentinöl und erhielt für die specifische Wärme der Borsäure 0,23872 und 0,23615; das Mittel hiervon ist der oben angegebene Werth 0,2374.

säure, das längere Zeit in dem Heizraume geangen hatte, constatirt werden. Zweitens musste, da das Gewicht des aufgenommenen Wassers in den vorliegenden Versuchen nur gering war (es betrug in drei Stunden 0,33 Proc. des Gewichtes der Borsäure) und da trotzdem eine Temperatursteigerung des Thermometers von etwa $0,5^{\circ}$ in der Nähe von 100° stattfand, die Lösung der Borsäure von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet sein. Da mir Versuche über diesen zuletzt genannten Punkt nicht bekannt waren, wurde in einem kleinen Becherglase pulverisirte Borsäure in solcher Menge in das Wasser eingeführt, dass ein Brei entstand; die Temperatur stieg hierbei von Zimmertemperatur ausgehend um 30° .

Um eine ganz einwandfreie Untersuchung der Borsäure zu ermöglichen, wurde dieselbe in kleine Glasröhrchen von etwa 6 cm Höhe und 1,5 cm Durchmesser eingeschmolzen. Diese Röhrchen wurden in ein Messigkörbchen gelegt und dann in der schon angegebenen Weise auf ihre specifische Wärme untersucht.

Bezeichnet p_1 und c_1 das Gewicht resp. die specifische Wärme des Glases, so ist, wenn die übrigen Bezeichnungen die gleiche Bedeutung haben, wie in § 2, die specifische Wärme c der Borsäure aus der Formel

$$c = \frac{(P + A)(t_2 + \Delta t_2 - t_1) - (p_1 \cdot c_1 + B)\{T - (t_2 + \Delta t_2)\}}{p\{T - (t_2 + \Delta t_2)\}}$$

zu berechnen. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

$(t_2 + \Delta t_2) - t_1$	T	$t_2 + \Delta t_2$	P	A	B	$p_1 \cdot c_1$	p	c	Mittel
2,644	99,36	19,12	518,22	15,13	2,555	6,457	36,58	0,2341	0,2365
2,656	99,52	17,53	532,53	15,13	2,555	6,457	36,58	0,2389	

Die beiden Werthe c der specifischen Wärme der Borsäure zeigen einen Unterschied von 2 Proc.; dies ist dadurch bedingt, dass bei den vorliegenden Versuchen die Zeit bis zur Erreichung des Temperaturmaximums im Calorimeter viel länger dauert, als bei den früheren Versuchen mit den Gläsern; infolgedessen ist die Correctionsgrösse Δt_2 hier etwa viermal so gross, wie früher und naturgemäss mit einer grösseren Unsicherheit behaftet. Das Mittel 0,2365 stimmt mit dem von Regnault

erhaltenen Resultat 0,2374 soweit überein, dass die Richtigkeit der Regnault'schen Beobachtung bestätigt wird. Es bleibt deshalb die Differenz zwischen dem direct beobachteten Werth und den aus den Verbindungen PbB_2O_4 und PbB_4O_7 berechneten Werthen der specifischen Wärme der Borsäure bestehen.

§ 6. Schlussresultate.

Regnault hat ausser den Bleiverbindungen noch je eine Verbindung mit Kalium und Natrium untersucht, aus der sich die specifische Wärme der Borsäure berechnen lässt. Die specifische Wärme von $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist gleich 0,2197 zwischen 18° und 99° . Setzt man, wie früher angegeben, für die specifische Wärme von K_2O 0,1860, so erhält man für die specifische Wärme der Borsäure 0,2421. Ferner ist nach Regnault die specifische Wärme von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gleich 0,2382 zwischen 16° und 98° . . . , mit der früher angegeben specifischen Wärme 0,2674 für Na_2O erhält man die specifische Wärme der Borsäure gleich 0,2252.

Die einzelnen Werthe für die specifische Wärme der Borsäure zeigt folgende Zusammenstellung:

0,2374	direct	von Regnault beobachtet;			
0,2158	berechnet	aus der Regnault'schen Beobachtung für PbB_2O_4 ;			
0,2153	"	"	"	"	PbB_4O_7 ;
0,2421	"	"	"	"	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$;
0,2252	"	"	"	"	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$;
0,2272	Mittel.				

Führt man diesen Mittelwerth für die specifische Wärme der Borsäure in die Berechnung ein, indem man im übrigen die früher in § 4 unter (II) angegebenen Werthe festhält, so erhält man folgende Resultate.

Tabelle IV.

Nr.	Specifische Wärme			Specifisches Gewicht <i>s</i>	Product <i>s. c</i>
	beobachtet <i>c</i>	berechnet <i>c'</i>	Differenz beob.-ber. in Proc.		
1	0,2318	0,2415	- 4,2	2,238	0,5188
2	0,2182	0,2192	- 0,5	2,243	0,4894
3	0,2086	0,2080	+ 0,3	2,424	0,5056
4	0,2044	0,2040	+ 0,2	2,480	0,5069
5	0,2038	0,2049	- 0,5	2,370	0,4830
6	0,1988	0,1983	+ 0,3	2,585	0,5139

Nr.	Specifische Wärme			Specifisches Gewicht <i>s</i>	Product <i>s. c.</i>
	beobachtet <i>c</i>	berechnet <i>c'</i>	Differenz beob.-ber. in Proc.		
7	0,1958	0,1964	- 0,3	2,479	0,4854
8	0,1907	0,1888	+ 1,0	2,629	0,5018
9	0,1901	0,1944	- 2,3	2,588	0,4920
10	0,1887	0,1893	- 0,3	2,518	0,4751
11	0,1644	0,1668	- 1,5	3,527	0,5798
12	0,1617	0,1626	- 0,6	2,848	0,4605
13	0,1589	0,1573	+ 0,9	3,070	0,4878
14	0,1464	0,1439	+ 1,0	3,238	0,4740
15	0,1398	0,1379	+ 1,4	3,532	0,4938
16	0,1359	0,1344	+ 1,1	3,691	0,5016
17	0,1257	0,1272	- 1,2	3,578	0,4498
18	0,08174	0,08201	- 0,3	5,881	0,4766

Wenn man von dem Werthe Nr. 1 absieht, weil wegen des Lithiumgehaltes die chemische Zusammensetzung nicht sicher bekannt ist, so zeigt eine Durchsicht der letzten Tabelle, dass die specifische Wärme der untersuchten Gläser sich aus derjenigen der Bestandtheile berechnen lässt mit einer Genauigkeit von rund 1 Proc.; nur das Glas Nr. 9 zeigt eine Abweichung, die 2 Proc. überschreitet.

In der letzten Tabelle ist unter *s* das specifische Gewicht angegeben. Dasselbe wurde bei Zimmertemperatur (rund 16°) ermittelt und auf Wasser von 4° als Einheit reducirt. Im allgemeinen wächst mit abnehmender specifischer Wärme das specifische Gewicht; indessen zeigen sich doch bedeutende Abweichungen, wie aus der letzten Spalte, die das Product aus specifischer Wärme und specifischem Gewicht darstellt, hervorgeht. Der grösste Werth dieses Productes (Nr. 11) zeigt gegenüber dem kleinsten Werth (Nr. 17) eine Differenz von 30 Proc.

Ein einfacher Zusammenhang der specifischen Wärme und der thermischen Leitungsfähigkeit der Gläser nach den Beobachtungen von Paalhorn liess sich nicht erkennen, wie aus folgenden Werthen ersichtlich ist.

Nr.	Therm. Leitungsfähigkeit		Specifische Wärme	Specifisches Gewicht	Product
	bezogen auf cm; g; sec.	relativ	<i>c</i>	<i>s</i>	<i>c.s</i>
18	0,00108	1,00	0,0817	5,831	0,4766
9	0,00141	1,30	0,1901	2,588	0,4920
17	0,00143	1,32	0,1272	3,578	0,4498
2	0,00144	1,33	0,2182	2,243	0,4894
5	0,00227	2,09	0,2038	2,370	0,4830

Die Gläser sind nach der Grösse ihrer Leitungsfähigkeit geordnet. Weder die specifischen Wärmen *c* noch das Product *c.s* der specifischen Wärmen und specifischen Gewichte zeigen eine durchgehende Zu- oder Abnahme.

Jena, April 1893.

2. Ueber eine mit den electrischen Eigenschaften des Turmalins zusammenhängende Fläche; von E. Riecke.

(Nach den Gött. Nachr. 1891, Nr. 7 mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Wir beziehen den Turmalin auf ein rechtwinkeliges Coordinatensystem, dessen z -Axe mit der dreizähligen Symmetriearie zusammenfällt, während die x -Axe auf einer Symmetrieebene senkrecht steht. Es sei eine beliebige Richtung dadurch bestimmt, dass ihre Cosinusse mit Bezug auf die Coordinatenachsen gleich $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ sind. Durch einen in dieser Richtung ausgeübten Druck p werden in den einzelnen Volumenelementen des Turmalins electrische Momente erzeugt, welche bezogen auf die Einheit des Volumens die Componenten a, b, c besitzen mögen. Nach den von Voigt aufgestellten Gleichungen ist:

$$a/p = \gamma_1 (2\gamma_2 Q + \gamma_3 R)$$

$$b/p = (\gamma_2 - \gamma_3^2) Q + \gamma_2 \gamma_3 R$$

$$c/p = S + \gamma_1^2 T,$$

wo Q, R, S und T gewisse dem Turmalin eigenthümliche Constanten sind.

Trägt man nun die einem bestimmten Drucke entsprechenden Werthe von $a/p, b/p, c/p$ auf den Coordinatenachsen auf, so bestimmen sie einen Punkt, p , welcher eine gewisse Fläche beschreiben wird, wenn man dem Drucke alle möglichen Richtungen im Raume ertheilt. Die Eigenschaften dieser Fläche sollen im Folgenden untersucht werden. Man bemerkt zunächst, dass jeder gegebenen Druckrichtung ein bestimmter Punkt der Fläche entspricht; der Radius Vector dieses Punktes gibt durch seine Richtung die Richtung des piezoelectrischen Momentes, durch seine Länge die Grösse des Momentes an.

Es ist zweckmässig, an Stelle der rechtwinkelligen Coordinaten Polarcoordinaten einzuführen, indem man

$$\gamma_1 = \sin \Theta \cos \varphi, \quad \gamma_2 = \sin \Theta \sin \varphi, \quad \gamma_3 = \cos \Theta$$

$$a/p = \rho \sin \vartheta \cos \varphi, \quad b/p = \rho \sin \vartheta \sin \varphi, \quad c/p = \rho \cos \vartheta$$

und zur Abkürzung noch

$$\rho \sin \vartheta = \sigma$$

setzt. Die Voigt'schen Gleichungen werden dann:

$$\xi = \sigma \cos \varphi = Q \sin^2 \Theta \sin 2 \Phi + R \sin \Theta \cos \Theta \cos \Phi$$

$$\eta = \sigma \sin \varphi = Q \sin^2 \Theta \cos 2 \Phi + R \sin \Theta \cos \Theta \sin \Phi$$

$$\zeta = \rho \cos \vartheta = S + T \cos^2 \Theta.$$

Wir betrachten zunächst die Schnitte der Fläche durch Ebenen, welche senkrecht zu der z -Axe gelegt werden; die einer solchen Schnittcurve angehörenden Flächenpunkte entsprechen Druckrichtungen, welche einen um die z -Axe als Rotationsaxe beschriebenen Kreiskegel bilden. Es ergibt sich dies aus der für die z -Coordinate eines beliebigen Flächenpunktes geltenden Gleichung $\zeta - S = T \cos^2 \Theta$. Setzen wir:

$$Q \sin^2 \Theta = Q', \quad R \sin \Theta \cos \Theta = R',$$

so wird

$$\xi = Q' \sin 2 \Phi + R' \cos \Phi$$

$$\eta = Q' \cos 2 \Phi + R' \sin \Phi.$$

Die Grössen Q' , R' und $\zeta - S$ können mit Hülfe einer einfachen geometrischen Construction gefunden werden, sobald Q , R , T und Θ gegeben sind.

Die einem bestimmten Werthe des Winkels Θ entsprechende Schnittcurve, bez. ihre Projection auf die xy -Ebene kann in folgender Weise construirt werden. Wir beschreiben in der xy -Ebene um den Anfangspunkt des Coordinatensystems einen Kreis mit dem Halbmesser R' ; durch den Anfangspunkt ziehen wir einen Radius Vector, welcher mit der x -Axe den Winkel Φ einschliesst und welcher demzufolge in der durch die Druckrichtung gehenden Meridianebene liegt. Durchschneidet dieser Radius den mit R' beschriebenen Kreis in dem Punkte c , so ziehen wir durch c eine Linie, welche mit der y -Axe den Winkel 2Φ einschliesst und schneiden auf dieser von c aus die Strecke Q' ab; der so erhaltene Punkt ist die Projection eines Punktes der Oberfläche, welcher das der Druckrichtung (Θ , Φ) entsprechende electricische Moment repräsentirt.

Wir wollen nun untersuchen, welche Werthe des Winkels Φ dem Winkel $\varphi = \pi/6$ entsprechen. Die Gleichungen sind

$$\sigma \cos \pi/6 = Q' \sin 2\Phi + R' \cos \Phi,$$

$$\sigma \sin \pi/6 = Q' \cos 2\Phi + R' \sin \Phi,$$

woraus

$$Q' \cos(2\Phi + \pi/6) = -R' \sin(\Phi - \pi/6)$$

oder

$$Q' \sin 2(\Phi - \pi/6) = R' \sin(\Phi - \pi/6).$$

Eine Lösung dieser Gleichung erhält man, indem man $\Phi = \pi/6$ setzt; in diesem Falle liegt also die Richtung des piezo-electrischen Momentes in derselben durch die Hauptaxe gehenden Ebene, wie die Druckrichtung. Da allgemein

$$\sigma^2 = Q'^2 + R'^2 + 2 Q' R' \sin 3\Phi,$$

so wird für $\Phi = \pi/6$: $\sigma = R' + Q'$.

Zwei weitere Wurzeln der für Φ geltenden Gleichung sind:

$$\Phi = \frac{\pi}{6} \pm \arccos \frac{R'}{2Q'}.$$

Ist $Q' < R'/2$, so sind die dieser Gleichung entsprechenden Winkel imaginär. Es existiren in diesem Falle keine weiteren Druckrichtungen, für welche das electrische Moment in das Azimuth $\pi/6$ fällt. Ist $Q' = R'/2$, so sind die beiden anderen Wurzeln der Gleichung ebenfalls gleich $\pi/6$. Wenn aber $Q' > R'/2$, so existiren noch zwei andere Azimuthe Φ , für welche das Azimuth des electrischen Momentes gleich $\pi/6$ wird. Es ergibt sich in diesem Falle

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= R'^2 + Q'^2 + 2 R' Q' \sin \left(\frac{\pi}{2} \pm 3 \arccos \frac{R'}{2Q'} \right) \\ &= R'^2 + Q'^2 + 2 R' Q' \cos \left(3 \arccos \frac{R'}{2Q'} \right) \\ &= R'^2 + Q'^2 + (R'^2 - 3 Q'^2) \frac{R'^2}{Q'^2}. \end{aligned}$$

Setzen wir hier für R' und Q' ihre Werthe in Q , R und Θ , so ergibt sich:

$$\sigma Q = R^2 \cos^3 \Theta - Q^2 \sin^3 \Theta.$$

Da nun

$$\cos^2 \Theta = \frac{\zeta - S}{T},$$

so erhält man die Gleichung

$$T Q (\sigma + Q) = (R^2 + Q^2) (\zeta - S).$$

In dieser Gleichung ist die folgende merkwürdige Eigenschaft unserer Fläche ausgesprochen. Wir haben gesehen, dass die betrachtete Curve auf dem durch $\varphi = \pi/6$ bestimmten Radius Vector jedenfalls einen Punkt besitzt, für welchen $\sigma = R' + Q'$ und Φ ebenfalls gleich $\pi/6$. Ausserdem hat aber die Curve auf demselben Radius noch einen Doppelpunkt, wenn $Q' > 2R'$; für diesen ist $\sigma Q = R^2 \cos^2 \Theta - Q^2 \sin^2 \Theta$ und $\Phi = \pi/6 \pm \arccos R'/2Q'$. Auf der Oberfläche selbst liegt die betrachtete Curve in einer zur z -Axe senkrechten Ebene, deren Abstand von der xy -Ebene durch $\zeta = S + T \cos^2 \Theta$ gegeben ist. Nun zeigt die letzte Gleichung, dass zwischen σ und ζ eine lineare Gleichung besteht; d. h. die Doppelpunkte der in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Schnittebenen befindlichen Curven liegen auf einer geraden Linie.

Für $Q' = R'$ oder $\operatorname{tg} \Theta = R/Q$ wird $\sigma = 0$ und $\Phi = \pi/2$ oder gleich $-\pi/6$.

Aus den Gleichungen $\xi = R' \cos \Phi + Q' \sin 2\Phi$ und $\eta = R' \sin \Phi + Q' \cos 2\Phi$ ergibt sich, dass die zu untersuchenden Schnittcurven *Hypocycloiden* sind, welche in folgender Weise construirt werden können. In der xy -Ebene beschreiben wir um den Anfangspunkt 0 des Coordinatensystems einen Kreis mit dem Halbmesser $3R'/2$; in diesem lassen wir einen zweiten Kreis rollen, dessen Halbmesser gleich $R'/2$ ist; nehmen wir auf dem rollenden Kreise einen Punkt, π , im Abstände Q' von seinem Mittelpunkte c und stellen wir den Kreis so, dass die Azimuthe der Linien Oc und $O\pi$ gegen die x -Axe gleichzeitig den Werth $\pi/6$ annehmen, so beschreibt der Punkt π die zu untersuchende Schnittcurve.

Es ist hiernach leicht, einen Ueberblick über die verschiedenen Gestalten zu gewinnen, welche die Schnittcurve annimmt, wenn Θ von 0 bis $\pi/2$ wächst und dementsprechend ζ von $S + T$ bis S abnimmt. Für sehr kleine Werthe von Θ ist $R' = R\Theta$ und $Q' = Q\Theta^2$; die entsprechende Hypocycloide weicht demnach nur sehr wenig ab von einem mit dem Halbmesser R' beschriebenen Kreise. Da der Halbmesser des rollenden Kreises gleich dem dritten Theil von demjenigen des Bahnkreises ist, so kehrt der erstere genau in seine Anfangslage zurück, wenn er drei Umwälzungen vollzogen hat. Die Hypocycloide bildet eine geschlossene Curve; sie ist

symmetrisch mit Bezug auf drei durch den Mittelpunkt des Bahnkreises gezogene Durchmesser, welche mit der x -Axe die Winkel $\pi/6$, $5\pi/6$, $9\pi/6$ einschliessen. Der Radius Vector der Hypocykloide hat seinen grössten Werth $R' + Q'$ in den Azimuthen $\varphi = \pi/6$, $= 5\pi/6$, $= 9\pi/6$, seinen kleinsten Werth $R' - Q'$ in den Azimuthen $\varphi = 3\pi/6$, $= 7\pi/6$, $= 11\pi/6$. Die Cycloide ist eine verkürzte, solange $Q' < R'/2$. Wird $Q' = R'/2$, also $\operatorname{tg} \Theta = R/2Q$ und $\zeta = S + (4Q^2T)/(4Q^2 + R^2)$, so erhalten wir eine gewöhnliche Hypocycloide mit drei Spitzen. Wird $Q' > R'/2$, so wird die Hypocycloide eine verlängerte, mit Doppelpunkten in den Richtungen $\varphi = \pi/6$, $= 5\pi/6$, $= 9\pi/6$. Für $Q' = R'$ geht die Cycloide durch den Mittelpunkt des Bahnkreises hindurch, die drei Doppelpunkte fallen in einen dreifachen Punkt zusammen. Wird $Q' > R'$, so fallen die Doppelpunkte in die Azimuthe $\varphi = 7\pi/6$, $= 11\pi/6$, $= 3\pi/6$. Wenn endlich Θ nahe an $\pi/2$ rückt, so wird $Q' = Q$ und $R' = R(\pi/2 = \Theta)$; für $\Theta = \pi/2$ geht die Cycloide über in einen Kreis mit dem Halbmesser Q ; gleichzeitig wird $\zeta = S$ und für die Doppelpunkte $\sigma = -Q$.

Wir wenden uns nun zu der Untersuchung der *Meridianschnitte der Fläche*. Zuerst mögen die in einer der Symmetrieebenen liegenden Curven betrachtet werden. Setzen wir $\varphi = \pi/6$, so wird für die Maximalwerthe $R' + Q'$ des Radius Vectors auch $\Phi = \pi/6$; lassen wir Θ wachsen von 0 bis $\pi/2$, so sind jene Maximalwerthe gegeben durch $\sigma = R \sin \Theta \cos \Theta + Q \sin^2 \Theta$, die entsprechenden Werthe der z -Coordinate durch $\zeta = S + T \cos^2 \Theta$. Die in derselben Symmetrieebene liegenden Minima der Radien Vektoren, $R' - Q' = R \sin \Theta \cos \Theta - Q \sin^2 \Theta$ erhalten wir, wenn wir $\varphi = 7\pi/6$, und dementsprechend auch $\Phi = 7\pi/6$ setzen und dann wiederum Θ von 0 bis $\pi/2$ wachsen lassen. Die zugehörigen z -Coordinationen sind wieder gegeben durch $\zeta = S + T \cos^2 \Theta$. Wenn wir nun in der betrachteten Symmetrieebene für die beiden in Frage kommenden Quadranten die positive Richtung von σ so wählen, dass sie mit der Maximalrichtung des Radius Vectors übereinstimmt, so haben wir das Vorzeichen des Minimalwerthes umzukehren und erhalten, wenn Θ in dem Quadranten z , $+\sigma$ liegt: $\sigma = Q \sin^2 \Theta + R \sin \Theta \cos \Theta$, wenn Θ in dem Quadranten z , $-\sigma$ liegt: $\sigma = Q \sin^2 \Theta - R \sin \Theta \cos \Theta$. Beide Ausdrücke können in

den einen $\sigma = \Theta \sin^2 \Theta + R \sin \Theta \cos \Theta$ zusammengefasst werden, wenn wir Θ selbst in dem ersten Quadranten positiv, in dem zweiten negativ nehmen. Bezeichnet man durch σ und σ' die beiden Radien, welche einem und demselben absoluten Werthe von Θ entsprechen, so wird

$$\frac{\sigma + \sigma'}{2} = Q \sin \Theta$$

und daher

$$\frac{\sigma + \sigma'}{2Q} + \frac{\zeta - S}{T} = 1.$$

Es ergibt sich somit der Satz: Zieht man in der Symmetrieebene Linien senkrecht zu der z -Axe, so schneiden diese die Oberfläche in zwei Punkten; die Halbirungspunkte der durch die Schnittpunkte gebildeten Segmente liegen in einer geraden Linie, welche die Punkte mit den Coordinaten $\zeta = S$, $\sigma = \sigma' = Q$ und $\zeta = S + T$, $\sigma = \sigma' = 0$ verbindet. Setzt man nun

$$\tau = \sigma - \frac{Q}{2}, \quad \zeta' = \zeta - S - \frac{T}{2},$$

so ergibt sich durch Elimination von Θ :

$$(T\tau + Q\zeta')^2 + R^2\zeta'^2 = \frac{R^2T^2}{4}.$$

Die betrachtete Curve ist somit eine *Ellipse*, deren Mittelpunkt in dem ursprünglichen System die Coordinaten $\sigma = Q/2$, $\zeta = S + T/2$ hat und welche von einer zu der xy -Ebene in der Entfernung S gelegten Parallelebene im Abstände Q von der z -Axe, von einer in der Entfernung $S + T$ gelegten Parallelebene in der z -Axe selbst berührt wird.

Diese Ellipse repräsentirt aber nicht den ganzen Schnitt der Fläche durch die dem Azimuth $\varphi = \pi/6$ entsprechende Symmetrieebene; denn in dieser Ebene liegen noch die Doppelpunkte der Hypocycloiden; die von diesen gebildete gerade Linie

$$TQ(\sigma + Q) = (R^2 + Q^2)(\zeta - S)$$

genommen zwischen den Ordinaten

$$\zeta = S \text{ und } \zeta = S + \frac{4Q^2T}{4Q^2 + R^2}$$

muss der Ellipse noch hinzugefügt werden, um den vollständigen Schnitt zu erhalten. Aus dem Folgenden geht hervor, dass die gerade Linie als eine doppelt zählende zu betrachten ist.

Für eine beliebige Meridianebene erhält man die Gleichung der Schnittcurve am einfachsten, wenn man zunächst die Gleichung der zu der xy -Ebene parallelen Schnittcurven in rechtwinkligen Coordinaten aufstellt. Setzt man zu diesem Zwecke in den Gleichungen

$$\xi = R' \cos \Phi + 2 Q' \sin \Phi \cos \Phi$$

$$\eta = R' \sin \Phi + Q' (\cos^3 \Phi - \sin^3 \Phi)$$

$$\cos \Phi = \frac{x}{\pi}, \quad \sin \Phi = \frac{y}{\pi},$$

so erhält man die in x, y und z homogenen Gleichungen

$$2 Q' xy + R' xz - \xi z^2 = 0$$

$$Q' x^2 - Q' y^2 + R' yz - \eta z^2 = 0$$

$$x^2 + y^2 - z^2 = 0.$$

Eliminirt man aus diesen Gleichungen x, y, z und setzt man zugleich für R' und Q' ihre Werthe in R, Q und Θ , so ergibt sich als Gleichung der Hypocycloiden in rechtwinkligen Coordinaten:

$$16 Q^2 (\xi^2 + \eta^2) \xi^2 + 4 Q R^2 \cos^2 \Theta (4 \eta^2 - 9 \xi^2) \eta \\ - 8 (2 Q^2 \sin^2 \Theta + R^2 \cos^2 \Theta) (Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta) \xi^2 \\ + (4 Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta)^2 \eta^2 + 8 \sin^2 \Theta (Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta)^3 = 0.$$

Setzt man hier an Stelle von $\cos^2 \Theta$ und $\sin^2 \Theta$ die Ausdrücke

$$\cos^2 \Theta = \frac{\xi - S}{T}, \quad \sin^2 \Theta = \frac{S + T - \xi}{T},$$

so erhält man die Gleichung der piezoelectrischen Fläche in rechtwinkligen Coordinaten, welche darnach von der vierten Ordnung ist.

Setzt man $\eta = 0$, so erhält man die Gleichung der Curve, in welcher die Fläche durch die xz -Ebene geschnitten wird:

$$16 Q^2 \xi^4 - 8 (2 Q^2 \sin^2 \Theta + R^2 \cos^2 \Theta) (Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta) \xi^2 \\ + 8 \sin^2 \Theta (Q^2 \sin^2 \Theta - R^2 \cos^2 \Theta)^3 = 0.$$

Die Schnittcurve ist symmetrisch gegen die z -Axe. Ihre Gestalt wird durch die beistehende Fig. 1 anschaulich gemacht; gleichzeitig gibt Fig. 2 die Schnittcurve in einer Meridianebene, deren Azimuth $\varphi = \pi/12$ ist, Fig. 3 die Schnittcurve in der Symmetrieebene mit $\varphi = \pi/6$. Man sieht, dass die in

der letzteren Figur auftretende gerade Linie in der That aus dem Zusammenfallen zweier Curvenzweige entsteht.

Es bleibt endlich noch zu untersuchen, welche Curven der Endpunkt des electrischen Momentes auf der piëzo-electrischen Fläche beschreibt, wenn der Druck in einer und derselben Meridianebene alle möglichen Richtungen durchläuft.



Fig. 1.

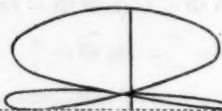


Fig. 2.



Fig. 3.

Eliminiren wir $\cos \Theta$ und $\sin \Theta$ aus je zweien der Gleichungen

$$\xi = R \cos \Phi \sin \Theta \cos \Theta + Q \sin 2 \Phi \sin^2 \Theta$$

$$\eta = R \sin \Phi \sin \Theta \cos \Theta + Q \cos 2 \Phi \sin^2 \Theta$$

$$\zeta = (S + T) \cos^2 \Theta + S \sin^2 \Theta,$$

so erhalten wir die Projectionen der gesuchten Curven auf die drei Coordinatenebenen.

Die Elimination aus den ersten beiden Gleichungen gibt:

$$(Q \sin 2 \Phi \eta - Q \cos 2 \Phi \xi)^2 + (R \cos \Phi \eta - R \sin \Phi \xi)(R \cos \Phi \eta - R \sin \Phi \xi - R Q \cos 3 \Phi) = 0.$$

Die Projection der Curve auf die xy -Ebene ist somit eine Ellipse, welche durch den Anfangspunkt des Coordinatensystems hindurchgeht. Für $\Phi = \pi/6$ wird die Gleichung $\eta \cos \Phi - \xi \sin \Phi = 0$; d. h. die Ellipse geht über in eine gerade Linie, welche mit der x -Axe den Winkel $\pi/6$ einschliesst. Für $\Phi = 0$ ergibt sich

$$\frac{\xi^2}{\frac{R^2}{4}} + \frac{\left(\eta - \frac{Q}{2}\right)^2}{\frac{Q^2}{4}} = 1.$$

Für $\Phi = \pi/2$: $\xi^2 = 0$, die Ellipse geht über in ein doppelt zu zählendes Stück der Axe η , ebenso wie in der ersten Symmetrieebene, für welche $\Phi = \pi/6$ ist.

Für die Projectionen der auf der piëzo-electrischen Fläche verlaufenden Curven auf die beiden anderen Coordinatenebenen erhält man die Gleichungen:

$$\{Q \cos 2 \Phi (S + T - \zeta) - T\eta\}^2 - R^2 \sin^2 \Phi (S + T - \zeta)(\zeta - S) = 0$$

$$\{Q \sin 2 \Phi (S + T - \zeta) - T\xi\}^2 - R^2 \cos^2 \Phi (S + T - \zeta)(\zeta - S) = 0.$$

Multiplicirt man dieselben bez. mit $\cos^2 \Phi$ und $\sin^2 \Phi$, so ergibt sich durch Subtraction:

$$(S + T - \zeta) Q (\cos 2 \Phi \cos \Phi \mp \sin 2 \Phi \sin \Phi) = T(\eta \cos \Phi \mp \xi \sin \Phi).$$

Die für constante Werthe von Φ auf der piëzoelectrischen Fläche sich ergebenden Curven sind somit ebene Curven; da aber ihre Projection auf die xy -Ebene eine Ellipse ist, so müssen auch die auf der Fläche liegenden Curven selbst Ellipsen sein. Ob in der vorhergehenden Gleichung das positive oder negative Zeichen zu wählen ist, ergibt sich, wenn man den aus derselben folgenden Werth von $S + T - \zeta$ in der Gleichung

$$\{Q \cos 2 \Phi (S + T - \zeta) - T\eta\}^2 - R^2 \sin^2 \Phi (S + T - \zeta)(\zeta - S) = 0$$

substituirt; die resultirende Gleichung muss identisch sein mit der zuvor für die Projection auf die xy -Ebene gefundenen. Aus dieser Bedingung ergibt sich, dass das negative Zeichen das richtige ist. Die Gleichung der Ebenen der Ellipsen wird somit

$$(S + T - \zeta) Q \cos 3 \Phi = T(\eta \cos \Phi - \xi \sin \Phi).$$

Für $\Phi = 0$ wird dieselbe

$$(S + T - \zeta) Q = T\eta.$$

Wenn der Druck alle möglichen Richtungen in der xz -Ebene annimmt, so beschreibt der Endpunkt des piëzoelectrischen Momentes eine zur yz -Ebene senkrecht stehende Ellipse.

3. *Thermodynamik des Turmalins und mechanische Theorie der Muskelcontraction;*
von Eduard Riecke.

Wenn ich in dem dritten Theile der folgenden Mittheilung die Principien der Mechanik und Thermodynamik auf ein Problem in Anwendung bringe, dessen Untersuchung eine Aufgabe der physiologischen Forschung bildet, so wird es nothwendig sein, diesem Unternehmen ein paar Worte zur Erklärung und Entschuldigung voranzuschicken.

Die Untersuchungen über die electrischen Eigenschaften der Krystalle, insbesondere des Turmalins, mit welchen ich mich längere Zeit hindurch beschäftigt hatte, haben für mich durch die gemeinsam mit Voigt ausgeführte Bestimmung für piezoelectrischen Constanten des Quarzes und Turmalins¹⁾ und durch meine Abhandlung über die Moleculartheorie der electrischen Erscheinungen²⁾ einen gewissen Abschluss gewonnen. In der Zwischenzeit hatte G. E. Müller eine Theorie der Muskelcontraction³⁾ veröffentlicht, welcher die Annahme einer pyroelectrischen Erregbarkeit von krystallinischen Elementen der Muskelsubstanz zu Grunde lag. In dieser Beziehung zu meinen eigenen Studien lag für mich der Reiz einer Prüfung der Müller'schen Theorie. Dabei haben sich Resultate ergeben, welche für die Beurtheilung der experimentellen Thatsachen der Muskelphysiologie vielleicht nicht ohne Werth sind. Ueber das Ziel der Untersuchung, so weit sie sich auf das Verhalten des gereizten Muskels bezieht, schicke ich noch eine Bemerkung voraus. Gegen die Annahme Müller's von einer pyroelectrischen Erregbarkeit der Muskelemente lassen sich Einwände erheben, welche ich vorerst nicht zu beseitigen

1) Riecke u. Voigt, Die piezoelectrischen Constanten des Quarzes und Turmalins. Wied. Ann. 45. p. 523. 1892.

2) Riecke, Moleculartheorie der piezoelectrischen und pyroelectrischen Erscheinungen. Göttinger Abhandlungen. 38. 1892.

3) G. E. Müller, Theorie der Muskelcontraction. 1. Leipzig 1891.

vermag. Es wird daher besser sein, von der Frage nach dem Ursprung der contrahirenden Kräfte ganz abzusehen und sich zu beschränken auf die Frage nach den Bewegungs- und Wärmeerscheinungen des Muskels bei gegebenen Kräften. Zu ihrer Lösung würden die Principien der Mechanik und Thermodynamik hinreichen, wenn die chemische Natur der Muskelsubstanz eine unveränderliche wäre. Da dies nicht der Fall ist, so bleibt eine physikalische Theorie der Muskelcontraction von vornherein unvollständig, selbst wenn die auf dem rein physikalischen Gebiete liegenden Schwierigkeiten sich besiegen lassen; immerhin schien es der Mühe werth, nachzusehen, wie weit die Anwendung physikalischer Gesetze führt, und der Erfolg hat die Erwartungen in manchem Punkte übertroffen.

Der erste Abschnitt der Arbeit ist einigen allgemeinen Betrachtungen über thermodynamische Systeme gewidmet; der zweite erläutert sie an dem Beispiel des Turmalins und gibt eine vollständige Uebersicht über seine thermodynamischen Eigenschaften mit numerischer Angabe der Constanten. Im dritten vergleichen wir die electricischen Erscheinungen des Turmalins mit dem Verhalten des gereizten Muskels, stellen ein System thermodynamischer Gleichungen auf, welches der verallgemeinerten Theorie Müller's entspricht, und prüfen die aus ihm fließenden Folgerungen an den Thatfachen der Beobachtung.

1. Ueber thermodynamische Systeme im allgemeinen.

Nehmen wir den einfachsten Fall eines Körpers der dem allseitig gleichen Druck der umgebenden Luft unterworfen ist, so können wir seinen Zustand in jedem Augenblick durch Angabe seiner Temperatur θ und seines Volumens v bestimmen; ebenso ist aber auch der Druck p eine den Zustand charakterisirende Grösse und wir pflegen daher Volumen, Druck, Temperatur als Zustandsgrößen des Körpers zu bezeichnen. Wir schreiben ausserdem jedem Körper eine bestimmte Energie E zu, welche als eine Function der Zustandsgrößen zu betrachten ist. Die Energie wächst durch Wärmezufuhr, sie nimmt ab, wenn der Körper dem äusseren Druck entgegen eine Arbeit leistet, so dass

$$(1) \quad dE = AdQ - pdv.$$

Dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie zufolge ist die während eines sehr kleinen Zeitraumes zugeführte Wärme $dQ = \Theta dU$, wo Θ die absolute Temperatur und dU den Zuwachs der Entropie, einer neu einzuführenden Eigenschaft des Körpers, bezeichnet. Ist die Energie als Function der Zustandsgrössen gegeben, so gelten die Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial U} = A \Theta \text{ und } \frac{\partial E}{\partial v} = -p.$$

Man erhält also zwei Gleichungen zwischen den vier Grössen v, p, Θ, U , und daraus folgt, dass zwei davon zur Bestimmung des Zustandes vollkommen ausreichend sind. Eine in vielen Fällen bequemere Form der Gleichungen ergibt sich, wenn man an Stelle der gesamten Energie die freie Energie einführt.

$$(2) \quad F = E - A \Theta U.$$

Die Abnahme der freien Energie ist bei constanter Temperatur gleich der von dem Körper geleisteten Arbeit; allgemein wird:

$$dF = -A U d\Theta - p dv.$$

$$(3) \quad A U = -\frac{dF}{d\Theta}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial v}.$$

Gehen wir über zu der Betrachtung eines elastischen Körpers von prismatischer Form, welcher irgend welchen äusseren Kräften unterworfen ist, so wird auch hier der Zustand einerseits abhängig sein von der Temperatur, andererseits von den räumlichen Verhältnissen; in dem vorhergehenden Beispiele waren diese characterisirt durch die Angabe einer einzigen Grösse, des Volumens. In dem Falle eines irgend wie deformirten Prismas sind sie durch sechs Grössen bestimmt, die Verlängerungen der drei Kanten, die Verschiebungen der drei Winkel. Jeder dieser sechs Verschiebungsgrössen entspricht ein besonderer Druck, so dass die bei einer partiellen Verschiebung geleistete Arbeit gleich dem Product aus Verschiebung und zugehörigem Drucke ist. Bezeichnet man die Verschiebungsgrössen und Drucke in der üblichen Weise, so hat man für den Zuwachs der Energie:

$$dE = A \Theta dU - X_x dx_x - Y_y dy_y - Z_z dz_z - Y_z dy_z - Z_x dz_x - X_y dx_y$$

für den Zuwachs der freien Energie:

$$(4) dF = -AU d\Theta - X_x dx_x - Y_y dy_y - Z_z dz_z - Y_z dy_z - Z_x dz_x - Y_y dx_y.$$

Hieraus folgt:

$$(5) \begin{cases} AU = -\frac{\partial F}{\partial \Theta}, X_x = -\frac{\partial F}{\partial x_x}, Y_y = -\frac{\partial F}{\partial y_y}, Z_z = -\frac{\partial F}{\partial z_z}, \\ Y_z = -\frac{\partial F}{\partial y_z}, Z_x = -\frac{\partial F}{\partial z_x}, X_y = -\frac{\partial F}{\partial x_y}. \end{cases}$$

Wir erhalten sieben Gleichungen zwischen den 14 Zustandsgrößen $\Theta, U, X_x \dots X_y, x_x \dots x_y$; der Zustand des Körpers ist somit durch sieben von ihnen vollständig bestimmt.

An die Gleichungen (3) und (5) knüpft sich noch eine wichtige Bemerkung. Da die freie Energie eine Function aller der Größen ist, welche zur Bestimmung des Zustandes nothwendig sind, so gilt gleiches von ihren Differentialquotienten. In den Gleichungen (3) ist somit die Entropie ebenso eine Function der Temperatur wie des Volumens, der Druck ebenso abhängig von dem Volumen wie von der Temperatur. In den Gleichungen (5) sind die Drucke Functionen der Verschiebungen und der Temperatur; gleiches gilt von der Entropie; da ferner die Wärmemenge, welche dem Körper während einer sehr kleinen Zustandsänderung zugeführt wird, gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplicirten Zuwachs der Entropie ist, so wird sie gleichfalls ebenso von der Temperaturerhöhung wie von den Verschiebungen abhängen.

In beiden vorhergehenden Beispielen können wir den Zustand des Körpers bestimmen durch zwei wesentlich verschiedene Klassen von Zustandsgrößen, Temperatur einerseits, Verschiebungen andererseits. Ein complicirteres System wird gebildet von einer Platte, welche aus einem Turmalin senkrecht zu der Axe herausgeschnitten ist. Bei ihr bestehen ausser den elastischen Verschiebungen noch electricische Polarisationen in den kleinsten Theilchen des Krystalles; diese sind bestimmt durch ihre Richtung und Grösse und haben daher den Charakter einer Richtungsgrösse oder eines Vectors; sie sind gegeben durch die Projectionen des Vectors auf drei zu einander senkrechte Coordinatenachsen, die Componenten des electricischen Momentes, α, β, γ . Den electricischen Verschie-

bungen lassen wir electriche Kräfte, A , B , Γ entsprechen, sodass das Product aus einem Momente und dem Zuwachs der entsprechenden Kraft gleich der bei der Verschiebung geleisteten Arbeit wird. Dann ergibt sich für den Zuwachs der freien Energie;

$$(6) dF = -AUd\Theta - X_x dx_x - \dots X_y dx_y - \alpha dA - \beta dB - \gamma d\Gamma.$$

Hieraus folgen die zehn Gleichungen

$$AU = -\frac{\partial F}{\partial \Theta}, \quad X_x = -\frac{\partial F}{\partial x_x}, \dots X_y = -\frac{\partial F}{\partial x_y},$$

$$\alpha = -\frac{\partial F}{\partial A}, \quad \beta = -\frac{\partial F}{\partial B}, \quad \gamma = -\frac{\partial F}{\partial \Gamma}.$$

Entropie und Wärmezufuhr, elastische Drucke, electriche Momente sind daher nicht bloß von den ihnen eigentlich adäquaten Veränderungen, von Temperatur, elastischer Deformation, electriche Kraft abhängig vielmehr ist jede dieser Grössen zugleich abhängig von allen übrigen Veränderlichen. Der Turmalin unterscheidet sich von den früher besprochenen Systemen dadurch, dass bei ihm drei verschiedene Erscheinungen miteinander verbunden erscheinen, Wirkungen der Wärme, elastische und electriche Vorgänge. Die Temperaturerhöhung des Turmalins hängt nicht allein von Wärmezufuhr und elastischer Deformation, sondern auch von den electriche Kräften ab. Ebenso die elastischen Drucke nicht allein von den elastischen Deformationen und der Temperatur, sondern auch von den electriche Kräften. Endlich die electriche Momente von den electriche Kräften, den elastischen Verschiebungen und von der Temperatur.

In vielen Fällen kann man die freie Energie eines thermodynamischen Systems in eine Reihe entwickeln, welche nach den Potenzen der Zustandsgrössen fortschreitet. Unter dieser Voraussetzung werde der Zustand ähnlich wie bei dem Turmalin bestimmt durch die Temperatur, durch die Verschiebungen $p_1, p_2 \dots p_i$, welche bei einer ersten Klasse von Erscheinungen auftreten, die Kräfte $Q_1, Q_2 \dots Q_k$, auf welchen eine zweite Erscheinungsklasse beruht; es sei dann der Zuwachs der freien Energie:

$$(7) dF = -AUd\Theta - \sum_i P_i dp_i - \sum_k q_k dQ_k,$$

somit

$$AU = -\frac{\partial F}{\partial \Theta}, \quad P_i = -\frac{\partial F}{\partial p_i}, \quad q_k = -\frac{\partial F}{\partial Q_k}.$$

Wir setzen:

$$(8) \quad F = F_1 + F_2 + F_3 + \dots$$

wo $F_1, F_2 \dots$ homogene Functionen erster, zweiter ... Ordnung der Veränderlichen Θ, p_i und Q_k sind und erhalten dementsprechend:

$$(9) \quad \begin{cases} AU = -\frac{\partial F_1}{\partial \Theta} - \frac{\partial F_2}{\partial \Theta} - \frac{\partial F_3}{\partial \Theta} \dots \\ P_i = -\frac{\partial F_1}{\partial p_i} - \frac{\partial F_2}{\partial p_i} - \frac{\partial F_3}{\partial p_i} \dots \\ q_k = -\frac{\partial F_1}{\partial Q_k} - \frac{\partial F_2}{\partial Q_k} - \frac{\partial F_3}{\partial Q_k} \dots \end{cases}$$

Den Differentialquotienten von F_1 würden gewisse ein für allemal constante Werthe von U, P_i und q_k entsprechen; da die Beobachtungen nur über die Veränderungen dieser Grössen Aufschluss geben, so können wir jene Constanten gleich Null setzen, und unsere Reihe sogleich mit dem Gliede zweiter Ordnung F_2 beginnen. Die Differentialquotienten von F_2 aber sind homogene lineare Functionen von Θ, p_i und Q_k , welche sämtliche Variablen enthalten, sobald die Function F_2 sämtliche Quadrate und doppelte Producte der Variablen enthält. Vereinfachungen der Gleichungen treten ein, sobald das eine oder andere jener Glieder fehlt. Wenn wir gegen F_2 die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen können, so sind die U, P_i und q_k additive Eigenschaften des Systems. Beispielsweise erhalten wir den Druck P_i durch Addition der Drucke, welche den Aenderungen von Θ, p_i und Q_k einzeln genommen entsprechen.

Das dritte Glied der Reihe, F_3 , gibt Veranlassung zur Entstehung von Theilen der Grössen U, P_i und q_k , welche durch homogene Functionen zweiter Ordnung der Θ, p_i und Q_k dargestellt sind. Diese neuen Glieder können neben den von F_2 herrührenden die Rolle kleiner Correctionen spielen; man kann ihnen dann Rechnung tragen, indem man die in F_2 auftretenden Coefficienten selbst wieder mit den Zustandsgrössen sich ändern lässt. Im allgemeinen sind die neuen Glieder als neue selbständige Wirkungen zu betrachten, deren Eigenthüm-

lichkeit darin liegt, dass sie von den Combinationen der Veränderlichen Θ , p_i und Q_k zu zweigliedrigen Producten abhängen.

Den doppelten Producten entsprechen dabei Wirkungen, welche an das gleichzeitige Bestehen zweier verschiedener Bedingungen gebunden sind; beispielsweise electriche Verschiebungen, die nur auftreten, wenn gleichzeitig electriche Kräfte und elastische Deformationen oder elastische Deformationen zusammen mit einer Aenderung der Temperatur vorhanden sind. Es leuchtet ein, dass die von P_3 abhängenden Eigenschaften des Systems keine additiven sind.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergibt sich, dass für die Beurtheilung eines thermodynamischen Systems zwei wesentlich verschiedene Dinge maassgebend sein können. Einmal die Zahl der verschiedenartigen physikalischen Erscheinungen, welche bei dem System miteinander in Wechselwirkung treten; sodann die in der Reihenentwicklung der freien Energie auftretenden Glieder und insbesondere die Ordnung, bis zu der sie zu verfolgen sind.

Man könnte hiernach Stufe und Ordnung thermodynamischer Systeme unterscheiden. Der Turmalin würde ein Beispiel für ein System zweiter, der Muskel eines für ein System dritter Stufe sein.

2. Thermodynamische Eigenschaften des Turmalins.

In der Reihenentwicklung der freien Energie führen wir an Stelle der absoluten Temperatur den Ueberschuss ϑ über eine bestimmte Normaltemperatur Θ ein; das gewöhnliche elastische Potential bezeichnen wir durch $2f$; bezogen auf die Hauptaxen des Turmalins ist:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} 2f &= c_{11} x_x^2 + 2 c_{13} x_x y_y + 2 c_{15} x_x z_z + 2 c_{14} x_x y_z \\ &+ c_{11} y_y^2 + 2 c_{13} y_y z_z - 2 c_{14} y_y y_z + c_{33} z_z^2 \\ &+ c_{44} y_z^2 + c_{44} z_x^2 + 2 c_{14} z_x x_y + \frac{c_{11} - c_{13}}{2} x_y^2. \end{aligned} \right.$$

Wir setzen:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} 2F &= 2f - r_1 A^2 - r_1 B^2 - r_3 \Gamma^2 - \frac{A e c \vartheta^2}{\Theta} \\ &- 2 A \{ \epsilon_{15} z_x - \epsilon_{33} x_y \} - 2 B \{ \epsilon_{15} y_z - \epsilon_{33} (x_x - y_y) \} \\ &- 2 \Gamma \{ \epsilon_{31} (x_x + y_y) + \epsilon_{33} z_z \} - 2 \vartheta (q_1 x_x + q_1 y_y + q_3 z_z) \\ &- 2 \vartheta (e_1 A + e_1 B + e_3 \Gamma). \end{aligned} \right.$$

Dann ergeben sich die Formeln:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_x = -\frac{\partial f}{\partial x_x} - \epsilon_{22} B + \epsilon_{31} \Gamma + q_1 \vartheta \\ Y_y = -\frac{\partial f}{\partial y_y} + \epsilon_{22} B + \epsilon_{31} \Gamma + q_1 \vartheta \\ Z_z = -\frac{\partial f}{\partial z_z} + \epsilon_{33} \Gamma + q_3 \vartheta \\ Y_z = -\frac{\partial f}{\partial y_z} + \epsilon_{15} B, \quad Z_x = -\frac{\partial f}{\partial x_z} + \epsilon_{15} A \\ X_y = -\frac{\partial f}{\partial x_y} - \epsilon_{22} A \\ \alpha = r_1 A + \epsilon_{15} z_x - \epsilon_{22} x_y + e_1 \vartheta \\ \beta = r_1 B + \epsilon_{15} y_z - \epsilon_{22} (x_x - y_y) + e_1 \vartheta \\ \gamma = r_3 \Gamma + \epsilon_{31} (x_x + y_y) + \epsilon_{33} z_z + e_3 \vartheta \\ AU = \frac{A \epsilon c \vartheta}{\Theta} + q_1 x_x + q_1 y_y + q_3 z_z + e_1 A + e_1 B + e_3 \Gamma. \end{array} \right.$$

Für die Wärmemenge, deren Zufuhr der Temperaturerhöhung ϑ entspricht, ergibt sich hieraus

$$(16) \quad Q = \epsilon c \vartheta + \frac{\Theta}{A} [q_1 x_x + q_1 y_y + q_3 z_z + e_1 A + e_1 B + e_3 \Gamma].$$

c ist hiernach die spezifische Wärme bei constanter Form im constanten electrischen Felde.

Rühren die Deformationen x_x, \dots nur von einer gleichmässigen Erwärmung des Turmalins her, so ist

$$x_x = y_y = a_1 \vartheta, \quad z_z = a_3 \vartheta$$

und somit

$$\alpha = r_1 A + e_1 \vartheta, \quad \beta = r_1 B + e_1 \vartheta, \quad \gamma = r_3 \Gamma + (2a_1 \epsilon_{31} + a_3 \epsilon_{33}) \vartheta + e_3 \vartheta.$$

Die von mir ausgeführten Messungen pyroelectricischer Momente haben in Verbindung mit den gemeinschaftlich mit Voigt gemachten Bestimmungen piezoelectricischer Constanten gezeigt, dass e_3 innerhalb der Genauigkeitsgrenzen unserer Beobachtungen gleich Null gesetzt werden kann; die Constanten e_1 müssen aus Symmetriegründen verschwinden, sodass die obigen Formeln übergehen in

$$\alpha = r_1 A, \quad \beta = r_1 B, \quad \gamma = r_3 \Gamma + (2a_1 \epsilon_{31} + a_3 \epsilon_{33}) \vartheta.$$

Ein zweites System von Gleichungen erhält man, wenn

man die Gleichungen (15) zur Berechnung der Verschiebungsgrößen benutzt. Setzen wir

$$\begin{aligned} 2f' &= s_{11} X_x^2 + 2s_{13} X_x Y_y + 2s_{13} X_x Z_z + 2s_{14} X_x Y_z \\ &+ s_{11} Y_y^2 + 2s_{13} Y_y Z_z - 2s_{14} Y_y Y_z + s_{33} Z_z^2 \\ &+ s_{44} Y_z^2 + s_{44} Z_z^2 + 4s_{14} Z_z X_y + 2(s_{11} - s_{12}) X_y^2 \end{aligned}$$

so lauten die neuen Gleichungen:

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} x_x &= -\frac{\partial f'}{\partial X_x} - \delta_{23} B + \delta_{31} \Gamma + a_1 \vartheta \\ y_y &= -\frac{\partial f'}{\partial Y_y} + \delta_{23} B + \delta_{31} \Gamma + a_1 \vartheta \\ z_z &= -\frac{\partial f'}{\partial Z_z} + \delta_{33} \Gamma + a_3 \vartheta \\ y_z &= -\frac{\partial f'}{\partial Y_z} + \delta_{15} B, & z_x &= -\frac{\partial f'}{\partial Z_x} + \delta_{15} A \\ x_y &= -\frac{\partial f'}{\partial X_y} - 2\delta_{23} A \\ \alpha &= \varrho_1 A - \delta_{15} Z_z + 2\delta_{23} X_y \\ \beta &= \varrho_1 B - \delta_{15} Y_z + \delta_{33} (X_x - Y_y) \\ \gamma &= \varrho_3 \Gamma - \delta_{31} (X_x + Y_y) - \delta_{33} Z_z + f_3 \vartheta \\ A U &= \frac{A s' c' \vartheta}{\Theta} - a_1 X_x - a_1 Y_y - a_3 Z_z + f_3 \Gamma. \end{aligned} \right.$$

Die Wärmezufuhr, welche der Temperaturzunahme ϑ entspricht, wird

$$(18) \quad Q = s' c' \vartheta - \frac{\Theta}{A} (a_1 X_x + a_1 Y_y + a_3 Z_z + f_3 \Gamma).$$

Zwischen den piezoelectrischen Moduln δ und den piezoelectrischen Constanten s bestehen die von Voigt entwickelten Beziehungen. Es ist ferner

$$\begin{aligned} \varrho_1 &= r_1 + \varepsilon_{15} \delta_{15} + 2\varepsilon_{22} \delta_{23} \\ \varrho_3 &= r_3 + 2\varepsilon_{31} \delta_{31} + \varepsilon_{33} \delta_{33} \\ f_3 &= 2\varepsilon_{31} a_1 + \varepsilon_{33} a_3. \end{aligned}$$

Wir denken uns nun eine Turmalinplatte von unbegrenzter Ausdehnung senkrecht zu der Axe geschnitten; die z -Axe des Coordinatensystems laufe von dem antilogen zu dem analogen Pole; die elastischen Drucke seien gleich Null mit Ausnahme

von Z_z , die Kraftlinien des electrischen Feldes parallel der z -Axe. Die vorhergehenden Gleichungen werden:

$$(19) \quad \begin{cases} x_z = y_y = -s_{13} Z_z + \delta_{31} \Gamma + a_1 \vartheta \\ z_z = -s_{33} Z_z + \delta_{33} \Gamma + a_3 \vartheta \\ \gamma = \varrho_3 \Gamma - \delta_{33} Z_z + f_3 \vartheta \\ Q = \varepsilon c' \vartheta - \frac{a_3 \Theta}{A} Z_z + \frac{f_3 \Theta}{A} \Gamma. \end{cases}$$

Die numerischen Werthe der Coefficienten sind in cm, g, sec. die folgenden:

$$\begin{array}{ll} s_{33} = 0,624 \times 10^{-12} & s_{13} = -0,016 \times 10^{-12} \\ \delta_{33} = 5,71 \times 10^{-8} & \delta_{31} = 0,88 \times 10^{-8} \\ a_1 = 7,73 \times 10^{-6} & a_3 = 9,37 \times 10^{-6} \\ f_3 = 1,34 & \varrho_3 = 0,403 \\ \varepsilon = 3,116 & c' = 0,245 \quad A = 4,18 \times 10^7. \end{array}$$

Das electrische Feld, in dem sich der Turmalin befindet, bezeichnen wir als ein positives, wenn die Kraftlinien in der Richtung der positiven z -Axe, also vom antilogen Pol zum analogen laufen.

Wir wenden die Gleichungen (19) noch auf zwei speciellere Aufgaben an.

1. Die beiden Endflächen der Turmalinplatte seien mit Stanniolbelegen versehen; die untere antiloge Fläche werde auf ein Potential von V Volt, die obere analoge auf das Potential 0 gebracht. Jedes cm^2 der Oberfläche werde einem Zuge von K Megadynen ($= 10^6$ Dynen $= 1,02$ Kilogramm-gewichten) unterworfen, die Temperatur um ϑ Grade erhöht. Nach electrostatischem Maasse ist

$$\Gamma = 0,333 \times 10^{-2} V/d,$$

wenn d die Dicke der Turmalinplatte. Somit ergibt sich:

$$(20) \quad \begin{cases} x_z = -0,016 \times 10^{-6} K + 0,293 \times 10^{-10} V/d + 7,73 \times 10^{-6} \vartheta \\ z_z = 0,624 \times 10^{-6} K + 1,903 \times 10^{-10} V/d + 9,73 \times 10^{-6} \vartheta \\ \gamma = 0,134 \times 10^{-2} V/d + 5,71 \times 10^{-2} K + 1,34 \vartheta \\ Q = 0,764 \times \vartheta + 0,651 \times 10^{-4} K + 0,311 \times 10^{-7} V/d. \end{cases}$$

Setzen wir $\vartheta = 0$ und lassen wir V von Null an zu allmählich grösseren negativen Werthen wachsen, so wird die zu

Anfang durch den Zug K erzeugte Dilatation kleiner, verschwindet, wenn $V = -3280 Kd$, und geht dann in eine Contraction über. Setzen wir ausser ϑ auch z_z gleich Null, so ergibt sich für die Spannung, die zu Erhaltung einer constanten Plattendicke erforderlich ist, der Werth

$$K = -3,046 \times 10^{-4} V/d.$$

Gleichzeitig wird in der Volumeneinheit eine Wärmemenge von $0,112 \times 10^{-7} V/d$ Calorien entwickelt.

Wir können die Dicke der Platte auch gegenüber einer Aenderung der Temperatur constant erhalten und zwar entweder durch eine Spannung oder durch Herstellung eines electrischen Feldes. Im ersten Falle ergibt sich

$$K = -15,6 \vartheta,$$

im zweiten

$$V = -5,11 \times 10^4 \vartheta d.$$

Für eine adiabatische Zustandsänderung gelten die Formeln:

$$\vartheta = -0,855 \times 10^{-4} K - 0,408 \times 10^{-7} V/d$$

$$x_z = -(0,016 \times 10^{-6} + 0,066 \times 10^{-8}) K \\ + (0,293 \times 10^{-10} - 0,315 \times 10^{-12}) V/d$$

$$z_z = (0,624 \times 10^{-6} - 0,080 \times 10^{-8}) K \\ + (1,903 \times 10^{-10} - 0,382 \times 10^{-12}) V/d$$

$$\gamma = 0,134 \times 10^{-2} V/d + (5,71 \times 10^{-2} - 1,15 \times 10^{-4}) K.$$

Bringen wir die Turmalinplatte bei constanter Spannung in ein electrisches Feld, dessen Kraftlinien vom antiligen Pole zu dem analogen laufen, so kühlt sie sich ab; gleichzeitig dehnt sie sich aus in der Richtung der Axe und senkrecht dazu. Machen wir das Potential V gleich Null, so erhalten wir die gewöhnlichen adiabatischen Zustandsänderungen, ausserdem aber eine electriche Polarisirung in der Richtung der Axe.

Zu Erhaltung einer constanten Plattendicke ist bei adiabatischer Zustandsänderung eine Spannung

$$K = -3,046(1 - 0,0007) 10^{-4} V/d$$

erforderlich. Die Temperaturänderung ist:

$$\vartheta = -0,151 \times 10^{-7} V/d.$$

2. Die Endflächen der Turmalinplatte seien isolirt. Es ist $\Gamma = -4\pi\gamma$, und es ergeben sich daher die Gleichungen:

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma = 0,944 \times 10^{-2} K + 0,221 \vartheta \\ \Gamma = -0,119 K - 2,783 \vartheta \\ x_z = -(0,016 \times 10^{-6} + 0,112 \times 10^{-8}) K \\ \quad + (7,73 \times 10^{-6} - 2,45 \times 10^{-8}) \vartheta \\ z_z = (0,624 \times 10^{-6} - 0,679 \times 10^{-8}) K \\ \quad + (9,73 \times 10^{-6} - 15,9 \times 10^{-8}) \vartheta \\ Q = 0,764 \vartheta + (0,651 \times 10^{-4} - 0,011 \times 10^{-4}) K. \end{array} \right.$$

Die Potentialdifferenz zwischen den Endflächen der Platte ausgedrückt in Volt ist:

$$35,7 K d + 835 \vartheta d.$$

Die zur Erhaltung einer constanten Plattendicke erforderliche Spannung

$$K = -15,6(1 - 0,0054) \vartheta.$$

Bei einer adiabatischen Aenderung des Zustandes wird:

$$\begin{aligned} \vartheta &= -(0,855 \times 10^{-4} - 0,015 \times 10^{-4}) K \\ x_z &= -(0,017 \times 10^{-6} + 0,065 \times 10^{-8}) K \\ z_z &= (0,617 \times 10^{-6} - 0,078 \times 10^{-8}) K \\ \gamma &= (0,944 \times 10^{-2} - 0,186 \times 10^{-4}) K. \end{aligned}$$

Die mittleren dieser Formeln lassen die Aenderungen erkennen, welche die elastischen Constanten durch den adiabatischen Verlauf der Deformation und die gleichzeitige electrische Polarisation erfahren.

Reciprocitätsätze.

Die eine Reihe der Zustandsgrößen P_i und q_k ist durch die partiellen Differentialquotienten der freien Energie nach den entsprechenden Veränderlichen der anderen Reihe p_i und Q_k dargestellt worden. Aus den betreffenden Formeln folgen allgemein die Beziehungen:

$$\frac{\partial P_i}{\partial Q_k} = \frac{\partial q_k}{\partial p_i}, \quad A \frac{\partial U}{\partial p_i} = \frac{\partial P_i}{\partial \Theta}, \quad A \frac{\partial U}{\partial Q_k} = \frac{\partial q_k}{\partial \Theta}.$$

Für den Turmalin insbesondere ergibt sich aus den Gleichungen (15):

$$\frac{\partial Z_z}{\partial \Gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial z_z} = \epsilon_{33}, \quad A \frac{\partial Q}{\partial z_z} = \frac{\partial z_z}{\partial \vartheta} = q_3.$$

Ebenso aus den Gleichungen (17) oder (19):

$$\frac{\partial \gamma}{\partial z_s} = - \frac{\partial z_s}{\partial \Gamma} = - \delta_{ss}, \quad \frac{A}{\Theta} \frac{\partial Q}{\partial z_s} = - \frac{\partial z_s}{\partial \vartheta} = - a_s,$$

$$\frac{A}{\Theta} \frac{\partial Q}{\partial \Gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial \vartheta} = f_s.$$

Ein Druck z_s in der Richtung der Axe erzeugt ein negatives Moment γ und dementsprechend im Innern der Platte ein positives electrisches Feld; ein positives Feld Γ , bei dem die Kraftlinien vom antilogen Pol zum analogen gehen, erzeugt Dilatation in der Axen-Richtung. Umgekehrt entspricht einer Dilatation z_s ein positives Moment γ und ein negatives Feld im Innern der Platte; in einem positiven Feld ist zu Erhaltung der Plattendicke ein Druck in der Axenrichtung nothwendig. Bringt man einen Turmalin bei constanter Temperatur und constantem Druck in ein positives electrisches Feld, so wird er Wärme absorbiren.

Benutzt man als unabhängige Veränderliche z_s und γ , so ergibt sich

$$\frac{\partial z_s}{\partial \gamma} = - \frac{\partial \Gamma}{\partial z_s} = \frac{\epsilon_{ss}}{r_s}$$

ebenso für γ und z_s als unabhängige Veränderliche.

$$\frac{\partial z_s}{\partial \gamma} = \frac{\partial \Gamma}{\partial z_s} = \frac{\delta_{ss}}{\vartheta_s}.$$

Diese letztere Gleichung scheint in Verbindung mit $(\partial \gamma / \partial z_s) = (\partial z_s / \partial \Gamma) = \epsilon_{ss}$ zu einem eigenthümlichen Zirkel zu führen.¹⁾ Die Dilatation z_s erzeugt ein positives Moment γ , umgekehrt das Moment γ eine Dilatation z_s , sodass zwei sich wechselseitig steigernde Effecte vorzuliegen scheinen. Thatsächlich ist diese Auffassung nicht richtig, da die betreffenden Gleichungen auf der Anwendung verschiedener unabhängiger Veränderlicher beruhen. Man könnte sonst genau denselben Schluss bei den aus der Gasgleichung folgenden Beziehungen $(\partial v / \partial p) = -(R T / p^2)$, $(\partial p / \partial v) = -(R T / v^2)$ machen.

Die im Vorhergehenden besprochenen Reciprocitätssätze sind zum grössten Theile bekannt. Sie ergeben sich aber aus der Gleichung der freien Energie, welche in diesem Sinne wohl zuerst von Duhem verwerthet wurde, einfacher als auf den von Lippmann und Pockels eingeschlagenen Wegen.

1) Pockels, Neues Jahrb. f. Mineralogie. Beil. 7. p. 201. 1890.

III. Theorie der Muskelcontraction.

Beim Turmalin können wir im electrischen Felde Erscheinungen hervorrufen, welche in gewisser Weise an die Vorgänge bei der Muskelcontraction erinnern. Belasten wir eine senkrecht zur Hauptaxe geschnittene Turmalinplatte mit einem Gewichte, so erleidet sie eine gewisse Verlängerung. Unterwerfen wir sie nun der Wirkung einer constanten in der Richtung vom analogen zum antilogen Pole wirkenden electrischen Kraft, so zieht sie sich zusammen und leistet dabei Arbeit. Gleichzeitig wird im Innern Wärme frei. Wir können andererseits durch Vermehrung des Zuges die Contraction verhindern und zwar würde bei einem Potentialgefälle von 1000 Volt auf das cm^2 ein Zug von etwa 300 g auszuüben sein. Auch hierbei wird Wärme frei, aber um $\frac{2}{3}$ weniger, als im vorhergehenden Falle. Durch rasches Anschwellen und Wiederverschwinden der electrischen Kraft würden Bewegungen erzeugt, analog der elementaren Zuckung des Muskels.

Dabei würde beim Turmalin am Schlusse der Zuckung Spannung und Dilatation wieder genau dieselbe, wie zu Anfang und eine Arbeit nicht geleistet sein, es könnte also auch keine Erwärmung auftreten. Hier versagt also die Analogie zwischen Turmalin und Muskel.

Nach der Auffassung Müller's würde nun aber die Ursache der electrischen Erregung nicht in einer von aussen wirkenden electrischen Kraft, sondern in einer Temperatursteigerung im Innern des Muskels liegen. Dementsprechend würde man als Analogon des Muskels den isolirten Turmalin betrachten können, dessen Zustand nur noch von Temperatur und Spannung abhängig ist. Aber nun ergibt sich aus den Gleichungen (21), dass bei wachsender Temperatur der Turmalin sich ausdehnt, während der Muskel sich verkürzen muss; es ist also thatsächlich keine Analogie mehr vorhanden. Man kann zu einer neuen Analogie, welche aber nicht mehr experimentell zu realisiren ist, nur gelangen, wenn man den Constanten des allgemeinen Gleichungssystems (19) wesentlich andere Eigenschaften beilegt. Zunächst ergibt sich mit $\Gamma = -4\pi\gamma$ und mit $D_3 = 1 + 4\pi\varrho_3$

$$22) \left\{ \begin{aligned} x_z &= - \left(s_{13} - \frac{4\pi\delta_{33}\delta_{31}}{D_3} \right) Z_z + \left(a_1 - \frac{4\pi f_3\delta_{31}}{D_3} \right) \vartheta \\ z_z &= - \left(s_{33} - \frac{4\pi\delta_{33}^2}{D_3} \right) Z_z + \left(a_3 - \frac{4\pi f_3\delta_{33}}{D_3} \right) \vartheta \\ \frac{A}{\Theta} Q &= \left(\frac{A}{\Theta} \varepsilon c' - \frac{4\pi f_3^2}{D_3} \right) \vartheta - \left(a_3 - \frac{4\pi f_3\delta_{33}}{D_3} \right) Z_z \end{aligned} \right.$$

Damit eine Temperaturerhöhung bei constantem Druck Contraction in der Axenrichtung erzeugt, muss $(4\pi f_3\delta_{33})/(D_3) > a$ sein.

Die Gleichungen (22) würden in der That einige Eigentümlichkeiten der Muskelbewegung wieder geben, allein auch sie schliessen in dem Falle einer einfachen Zuckung jede bleibende Zunahme der Temperatur aus und bedürfen somit auf alle Fälle einer Ergänzung. Um zu einer solchen zu gelangen, gehen wir von einer etwas allgemeineren Betrachtung aus.

Was immer die Beschaffenheit der Muskelsubstanz sein mag, jedenfalls wird der Zustand des Muskels zu irgend einer Zeit durch Angabe gewisser Zustandsgrössen zu bestimmen sein. Als solche werden wir zu betrachten haben die elastischen Deformationen und die Temperatur; wir nehmen eine weitere Grösse hinzu, welche den Charakter eines Vectors besitze und als *tonisches Moment* bezeichnet werde. Den Componenten des tonischen Momentes lassen wir Componenten einer *tonischen Kraft* entsprechen. Ausserdem muss der Zustand des Muskels mindestens noch von einer Veränderlichen abhängen, da sonst bleibende Temperaturerhöhung als Folge einer Zuckung nicht möglich wäre. Wir wollen diese Grösse in Anlehnung an die Theorie Müller's als *Quellungsgrad* bezeichnen, die entsprechende Kraft als den *Quellungsdruck*.

Durch Angabe der genannten Grössen werden wir den Zustand, in welchem sich ein Muskel befindet, keineswegs vollständig beschreiben. Um den Verhältnissen der Wirklichkeit näher zu kommen, müssten wir den Muskel als ein Aggregat vieler verschiedener Körper betrachten, von denen jeder seine eigenen Zustandsgrössen besitzt. Es ist aber klar, dass eine solche Annahme zu einer hoffnungslosen Complication der Aufgabe führt, und es bleibt also nichts übrig, als sich an das einfachste mögliche Schema zu halten und zu versuchen, ob dieses nicht wenigstens den gröberen und mehr äusserlichen Zügen der Erscheinungen gerecht zu werden vermag. Im

Grunde ist ja auch das Verfahren, welches wir in der Physik der nicht organisirten Körper befolgen, hiervon nicht so ganz verschieden. Körper, welche nachweislich aus Aggregaten kleiner Krystalle bestehen, behandeln wir als Continua; gehen wir über das mikroskopisch Wahrnehmbare hinaus, so betrachten wir die Bewegungen der Molecüle nur in der kinetischen Theorie der Gase, während doch, wenn man sich einmal auf den atomistischen Standpunkt stellt, alle Erscheinungen in letzter Instanz von den Molecülen und ihrer chemischen Zusammensetzung abhängen müssen.

Als unabhängige Veränderliche, durch welche der Zustand des Muskels bestimmt wird, mögen nun im Folgenden *elastische Verschiebungen, tonische Kräfte, Quellungsdruck und Temperatur* betrachtet werden. Es muss dann dem Energieprincip zufolge eine Function dieser Veränderlichen existiren, durch deren Differentialquotienten die zweite Reihe der Zustandsgrößen, *elastische Spannungen, tonische Momente, Quellungsgrad und Entropie* gegeben wird. Diese Function denken wir uns entwickelt in eine Reihe, welche nach homogenen Functionen zweiter, dritter Ordnung . . . fortschreitet. In dieser Reihe werden wir uns im allgemeinen beschränken auf die Glieder zweiter Ordnung; nur ein einziges Glied der dritten Ordnung möge noch berücksichtigt werden, um auch den von Müller gemachten Annahmen zu entsprechen. Müller denkt sich als Ursache der Contraction die wechselseitigen Anziehungen, welche die in gleichem Sinne polarisirten Disdiaklasten auf einander ausüben, d. h. er betrachtet die *Contraction als eine Folge der Electrostriction*. In den Ausdrücken für die elastischen Drucke erhalten wir Glieder, welche der Electrostriction entsprechen, wenn wir in der freien Energie ein Glied aufnehmen von der Form:

$$\begin{aligned} & - (l_{11} A^2 + l_{12} B^2 + l_{13} \Gamma^2) x_x - 4 l_{44} B \Gamma y_z \\ & - (l_{12} A^2 + l_{22} B^2 + l_{23} \Gamma^2) y_y - 4 l_{44} \Gamma A z_z \\ & - (l_{13} A^2 + l_{23} B^2 + l_{33} \Gamma^2) z_z - 4 l_{66} A B x_y \end{aligned}$$

Analoge Terme werden wir auch in die Energie des Muskels einführen, wobei wir dann unter A, B, Γ die Componenten der tonischen Kraft verstehen.

Die allgemeinen Formeln wollen wir vereinfachen durch

die Annahme, dass ein elastischer Druck und eine tonische Kraft nur in der Längsrichtung des Muskels wirke. Wir brauchen dann auch die Formel, durch welche die Quercontraction bestimmt wird, nicht weiter zu berücksichtigen; die in derselben auftretenden Constanten sind von den in den übrigen Gleichungen enthaltenen verschieden und würden im allgemeinen durch die Bedingung des constanten Volumens zu bestimmen sein. Bezeichnen wir den Druck in der Richtung der Axe durch Z_z , die tonische Kraft durch Γ , die Temperatur durch ϑ , den Quellungsdruck durch Π , so ergeben sich für die Dilatation z_z , das tonische Moment γ , die Wärmemenge, welche dem Muskel bei seiner Zustandsänderung zugeführt wurde, und endlich den Quellungsgrad die Formeln:

$$(23) \quad \begin{cases} z_z = -s Z_z + \delta \Gamma + a \vartheta + m \Pi - l \Gamma^2 \\ \gamma = \varrho \Gamma - \delta Z_z + f \vartheta + 2 l \Gamma Z_z \\ \frac{A}{\Theta} Q = \frac{A}{\Theta} \varepsilon c \vartheta - a Z_z + f \Gamma - \lambda \Pi \\ \omega = \varkappa \Pi + \lambda \vartheta + m Z_z. \end{cases}$$

In diesen Gleichungen ist s der Elasticitätscoefficient, a der Wärmeausdehnungscoefficient des Muskels; A das mechanische Aequivalent der Wärme; Θ die absolute Temperatur; ε Dichte und c spezifische Wärme des Muskels; δ , m , l , ϱ , f , λ , \varkappa sind gewisse neu einzuführende Constanten.

Die erste dieser Gleichungen wollen wir umformen, indem wir an Stelle von s den Elasticitätsmodulus $E = 1/s$ und ausserdem ein der inneren Reibung entsprechendes Glied einführen. Wir erhalten:

$$(24) \quad Z_z = -E z_z - H \frac{dz_z}{dt} + E \delta \Gamma + E a \vartheta + E m \Pi - E l \Gamma^2$$

Wir knüpfen an diese Formel die Berechnung der Elasticität des Muskels im Ruhezustand und im Tetanus; sie ist im allgemeinen abhängig von der Belastung; es werden daher im Folgenden die Werthe der Elasticitätscoefficienten für die allmählich zunehmende Belastung und ausserdem ihr Mittelwerth angegeben werden.

1. Elasticität des ruhenden Muskels.

Der auf den Muskel ausgeübte Zug betrage K Gramme; sein Querschnitt sei ω , die ursprüngliche Länge L , die Verlängerung λ ; dann ist:

$Z_s = -\frac{K}{\omega}$, $z_s = \frac{\lambda}{L}$ und wenn K , K' zwei verschiedene Belastungen, λ und λ' die entsprechenden Verlängerungen:

$$E\omega = \frac{(K' - K)L}{\lambda' - \lambda}.$$

Aus Beobachtungen von Ed. Weber¹⁾ ergeben sich die folgenden zusammengehörigen Werthe von $K' - K$ und $E\omega$

$K' - K$	10 - 5	15 - 10	20 - 15	25 - 20	30 - 25
$E\omega$	211	234	264	301	703

Im Mittel: $E\omega = 300$.

Aus einer Beobachtungsreihe von Fick²⁾:

$K' - K$	100 - 50	150 - 100	200 - 150	250 - 200
$E\omega$	840	1450	530	1600
$K' - K$	300 - 250	350 - 300		
$E\omega$	4000	1230		

Im Mittel: $E\omega = 1100$.

Aus einer zweiten Beobachtungsreihe³⁾ von Fick ergibt sich:

$K' - K$	10 - 5	20 - 10	30 - 20	40 - 30
$E\omega$	390	630	1120	1450
$K' - K$	50 - 40	60 - 50	70 - 60	
	2470	2470	3530	

Im Mittel: $E = 1170$.

2. Elasticität des gereizten Muskels.

In Gleichung (24) setzen wir:

$$\delta\Gamma + a\vartheta + m\Pi - l\Gamma^2 = -\frac{r}{L},$$

für $Z_s = 0$ ist dann:

$$z_s = -\frac{r}{L}$$

1) Diese Beobachtungsdaten, ebenso wie die im Folgenden benutzten sind entnommen dem Buche von Fick „Mechanische Arbeit und Wärmeentwicklung bei der Muskelthätigkeit“. Internationale wissenschaftliche Bibliothek. Leipzig 1882. 51.

2) Fick, l. c. p. 21.

3) l. c. p. 118.

und daher τ die tetanische Verkürzung. Es ist ferner

$$Z_s = -E \left(z_s + \frac{\tau}{L} \right).$$

Bezeichnen wir die Verlängerung, welche der Muskel von dem Zustande der grössten tetanischen Zusammenziehung aus erleidet, durch λ , so ist

$$z_s = -\frac{\tau - \lambda}{L}$$

und somit

$$Z_s = -E \frac{\lambda}{L}.$$

Aus den Beobachtungen Webers¹⁾ ergibt sich:

$K' - K$	10 - 5	15 - 10	20 - 15	25 - 20	30 - 25
$E\omega$	176	117	111	81	84.

Im Mittel: $E\omega = 105$.

Aus Messungen von Fick, welche sich auf denselben Muskel beziehen, wie die erste von den im Vorhergehenden benutzten Beobachtungsreihen²⁾

$K' - K$	100 - 50	150 - 100	200 - 150	250 - 200
$E\omega$	760	760	690	730
$K' - K$	300 - 250	350 - 300		
$E\omega$	690	690		

Im Mittel:

$$E\omega = 720.$$

3. Theorie der elementaren Zuckung.

Wenn man einen Muskel, den wir uns der Einfachheit halber ganz frei hängend denken, einem einmaligen electrischen Schläge aussetzt, so sieht man ihn sich verkürzen und wieder verlängern; der ganze Vorgang vollzieht sich in der Zeit von etwa $\frac{1}{10}$ Sec. Trägt man auf einer horizontalen Linie die Zeiten, senkrecht dazu die zugehörigen Verkürzungen ab, so entsteht eine Curve, die in ihrem aufsteigenden Theile sanfter geneigt ist, als in dem absteigenden. *Eine Zuckung des Muskels, bei der er sich mit constanter Belastung frei verkürzen kann, nennen wir eine isotonische. Man kann auf der anderen Seite*

1) Fick, l. c. p. 20.

2) l. c. p. 41.)

durch eine passende Steigerung und Wiederverminderung des auf den Muskel ausgeübten Zuges erreichen, dass seine Länge eine constante bleibt. Eine in dieser Weise vor sich gehende Zuckung nennt man eine isometrische. Stellt man die den verschiedenen Zeiten entsprechenden isometrischen Spannungen graphisch dar, so erhält man eine Curve, welche sehr steil ansteigt und ganz allmählich wieder herabsinkt, eine Curve von ganz anderem Ansehen, als die durch die isotonische Verkürzung erzeugte.

Bezeichnen wird durch T die gesammte Zugkraft, welche wir aufwenden müssen, um in irgend einem Augenblicke der Zuckung die Verkürzung des Muskels zu verhindern, durch ω wie früher den Querschnitt des Muskels, so ist:

$$Z^0_z = - \frac{T}{\omega}.$$

Setzen wir diesen Werth an Stelle von Z_z in Gleichung (24) und zugleich $z_z = 0$, so folgt:

$$(25) \quad E(\delta \Gamma + a \vartheta + m \Pi - l \Gamma^2) = - \frac{T}{\omega}$$

und

$$\omega Z_z = - E \omega z_z - H \omega \frac{dz_z}{dt} - T.$$

Die Gleichung für die isotonische Zuckung ergibt sich nun in folgender Weise. Wir nehmen an, dass während derselben die Contraction über die ganze Länge des Muskels sich gleichmässig vertheile; dann ist die Bewegung vollständig bestimmt durch die Strecke λ , welche das freie Ende des Muskels jeweilig nach oben hin zurückgelegt hat. Die zu bewegendende Masse setzt sich zusammen aus der Masse des angehängten Gewichtes und der Masse des Muskels selbst. Eine hier nicht weiter auszuführende Rechnung zeigt, dass die letztere nur mit ihrem dritten Theile zu berücksichtigen ist; bezeichnen wir die so berechnete ganze Masse durch m , so wird

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 \lambda}{dt^2} &= - \omega Z_z \\ &= E \omega z_z + H \omega \frac{dz_z}{dt} + T. \end{aligned}$$

Ist L die ursprüngliche Länge des Muskels, so ist $z_s = -\lambda/L$ und daher

$$(26) \quad \frac{E\omega}{L}\lambda + \frac{H\omega}{L}\frac{d\lambda}{dt} = T - m\frac{d^2\lambda}{dt^2}.$$

Zur Prüfung dieser Gleichung kann man verschiedene Wege einschlagen. Mit Rücksicht auf die Beschaffenheit der Beobachtungen habe ich den folgenden gewählt. Durch die Curven der isotonischen Zuckung sind die Werthe von λ für die aufeinanderfolgenden Zeiten gegeben; die Curven lassen sich in ihren mittleren Theilen mit ziemlicher Genauigkeit durch die beiden ersten Glieder einer Fourier'schen Reihe darstellen. Die gefundenen Formeln dienen zur Berechnung von $d\lambda/dt$ und $d^2\lambda/dt^2$, wobei freilich eine Vergrößerung der bei der ersten Rechnung begangenen Fehler nicht zu vermeiden ist. Die Masse m ist gegeben, die Werthe von T sind aus den Curven der isometrischen Zuckung zu entnehmen; es sind also aus den correspondirenden Punkten der isotonischen und isometrischen Curve die Constanten $E\omega/L$ und $H\omega/L$ zu berechnen. Die Prüfung für die Richtigkeit der Formel liegt dann einmal in dem gefundenen Werthe des Elasticitätscoefficienten, andererseits in der Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe von T .

Ich benutze zur Rechnung drei Beobachtungen von Fick¹⁾, bei welchen das von dem Muskel getragene Gewicht beziehungsweise 5, 10 und 60 g betrug; die zu der ersten Reihe gehörende isometrische Curve war nicht unmittelbar gegeben, sondern musste durch Extrapolation aus den für die Belastungen von 10 und 60 gegebenen construirt werden.

Belastung 5 g.

$$\lambda = 2,34 \sin \frac{\pi t}{0,138} - 0,307 \sin \frac{2\pi t}{0,138}.$$

$$E\omega = 2150, \quad H\omega = 57.$$

t	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
λ ber.	0,79	1,18	1,55	1,89	2,17	2,36	2,42	2,33	2,09
λ beob.	0,87	1,31	1,57	1,84	2,12	2,28	2,37	2,29	2,12
T ber.	320	390	450	480	490	470	420	330	210
T beob.	295	460	470	450	450	450	410	330	250.

1) Fick, l. c. p. 113 und 132.

Belastung 10 g.

$$\lambda = 2,27 \sin \frac{\pi t}{0,183} - 0,396 \sin \frac{2\pi t}{0,183}.$$

$$E\omega = 2300, \quad H\omega = 47.$$

<i>t</i>	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
λ ber.	0,71	1,09	1,47	1,82	2,13	2,33	2,39	2,28	1,98
λ beob.	0,85	1,18	1,49	1,77	2,03	2,25	2,34	2,25	2,07
<i>T</i> ber.	310	380	430	460	480	470	420	330	230
<i>T</i> beob.	290	450	460	450	450	440	400	330	260.

Belastung 60 g.

$$\lambda = 1,61 \sin \frac{\pi t}{0,128} - 0,444 \sin \frac{2\pi t}{0,128}.$$

$$E\omega = 3400, \quad H\omega = 21.$$

<i>t</i>	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10
λ ber.	0,39	0,64	0,93	1,23	1,52	1,72	1,81	1,73	1,46
λ beob.	0,50	0,75	0,99	1,07	1,40	1,58	1,71	1,75	1,63
<i>T</i> ber.	170	250	320	380	410	420	390	330	240
<i>T</i> beob.	240	370	380	370	360	370	340	300	260.

Die Beobachtungen beziehen sich auf denselben Muskel, wie die zweite von den p. 447 angeführten Reihen; der bei einer Belastung von 60 g gefundene Elasticitätscoefficient stimmt mit dem früheren überein, die beiden anderen Werthe sind wesentlich grösser, als die entsprechenden der früheren Reihe.

Die Curve der berechneten Werthe von *T* steigt weniger steil an, als die Curve der beobachteten und fällt rascher ab. Der Grund hierfür kann einmal darin liegen, dass die Annahme einer gleichförmigen Contraction des Muskels unzureichend ist; von grösserem Einflusse ist aber wahrscheinlich der Umstand, dass die Curve der beobachteten λ durch die beiden Sinusfunctionen nicht genügend dargestellt wird; dies muss sich insbesondere in den absteigenden Curvenzweigen bemerklich machen; die Curve der beobachteten λ verläuft gegen die Axe der Zeit asymptotisch, nach dem Wendepunkt sind daher die ihr entsprechenden Werthe von $d^2\lambda/dt^2$ positiv, während die Fourier'sche Reihe negative Werthe von $d^2\lambda/dt^2$ liefert.

4. Beobachtungen mit dem Myographion von Blix.¹⁾

Ein Muskel wird im gereizten Zustande zunächst so belastet, dass er seine natürliche Länge $L = 9$ cm behält, dann verkürzt, bis seine Spannung verschwindet und darauf durch erneute Spannung wieder gedehnt. Berechnen wir die Beobachtungen nach der früher benutzten Formel

$$E\omega = \frac{K' - K}{\lambda' - \lambda} \cdot L,$$

so ergeben sich die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen.

A. Während der Periode der Verkürzung.

$K' - K$	1050—800	800—650	650—520	520—350
$E\omega$	4500	2700	2340	3060
$K' - K$	350—150	150—0		
$E\omega$	3600	2700		

B. Während der Periode der Dehnung.

$K' - K$	190—0	660—190	1070—660	1290—1070
$E\omega$	3400	8460	7380	5850

Im ganzen nimmt $E\omega$, abgesehen von den wellenförmigen Schwankungen der Werthe, während der Beobachtung zu; man wird daher $E\omega$ als eine Function der Variablen Γ , Π , ϑ zu betrachten und anzunehmen haben, dass diese entsprechenden zeitlichen Aenderungen unterworfen sind. Auch

$$\tau = L(l\Gamma^2 - \delta\Gamma - a\vartheta - m\Pi)$$

kann dann nicht constant sein. Aus den Beobachtungen scheint zu folgen, dass τ bis zu einem Maximum anwächst und dann wieder kleiner wird, sodass in dem absteigenden Zweige der Curve demselben λ ein kleineres τ entspricht, als in dem aufsteigenden. Die bei der Verkürzung des Muskels geleistete Arbeit beträgt 1600 g cm, die der Wiederverlängerung entsprechende 3100 g cm.

5. Kinetische Energie und Reibungswärme bei der Contraction.

Aehnliche Differenzen in der Arbeitsleistung wie bei den Beobachtungen von Blix stellen sich heraus, wenn man einen

1) Blix, l. c. p. 25.

Muskel langsam sich zusammenziehen lässt, während Spannung und Belastung im Gleichgewicht stehen und wenn er sich andererseits plötzlich contrahirt, wobei dann die geleistete Arbeit ein Aequivalent in der lebendigen Kraft geschleuderter Massen findet.

Wenn im ersteren Falle die geleistete Arbeit grösser ist als im zweiten, so kann der Grund hierfür zum Theil wieder in verschiedenen Werthen des Elasticitätscoefficienten liegen; ausserdem aber wird in dem zweiten Falle nicht blos lebendige Kraft, sondern auch Wärme erzeugt und die Arbeit der elastischen Kräfte findet ihr Aequivalent in der Summe der beiden Wirkungen.

Die Bewegung eines sich contrahirenden Muskels wird bestimmt durch Gleichung (26); im Falle einer tetanischen Contraction setzen wir $T = (E\omega/L)\tau$ und erhalten:

$$(27) \quad m \frac{d^2 \lambda}{dt^2} + \frac{H\omega}{L} \cdot \frac{d\lambda}{dt} + \frac{E\omega}{L} \lambda = \frac{E\omega}{L} \tau.$$

Die Gleichung der Energie für den Zeitpunkt der maximalen Contraction wird:

$$(28) \quad \frac{1}{2} m \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 + \frac{H\omega}{L} \int_0^{\tau/2} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 dt = \int_0^{\tau} \frac{E\omega}{L} (\tau - \lambda) d\lambda = \frac{1}{2} \frac{E\omega}{L} \tau^2.$$

Auf der rechten Seite der Gleichung steht die Arbeit, welche von der elastischen und tonischen Kraft bis zu dem Eintritt der maximalen Contraction τ geleistet wird; das erste Glied links ist die in diesem Momente vorhandene lebendige Kraft, das zweite repräsentirt die während der Contraction infolge der inneren Reibung erzeugte Wärme. Setzt man

$$(29) \quad \frac{1}{2} \frac{H\omega}{Lm} = \alpha, \quad \sqrt{\frac{E\omega}{Lm} - \frac{1}{2} \frac{H^2\omega^2}{L^2m^2}} = \beta,$$

so sind die Integrale der Bewegungsgleichung:

$$\tau - \lambda = \frac{\tau}{\beta} e^{-\alpha t} \{ \alpha \sin \beta t + \beta \cos \beta t \}$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{\beta} \tau e^{-\alpha t} \sin \beta t.$$

Die Zeit, welche bis zum Eintritt der maximalen Contraction verstreicht, ist $T/2 = \pi/2\beta$.

Die Reibungswärme wird:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} W &= \frac{H\omega}{L} \int_0^{\tau/2} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 dt = 2m\alpha \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{\beta^2} \tau^2 \int_0^{\tau/2} e^{-2\alpha t} \sin^2 \beta t dt \\ &= \frac{m(\alpha^2 + \beta^2)^2}{2\beta^2} \tau^2 \frac{1 - 1 + \frac{\alpha^2}{\beta^2} e^{-\frac{\pi\alpha}{\beta}}}{1 + \frac{\alpha^2}{\beta^2}}. \end{aligned} \right.$$

Die lebendige Kraft

$$(30') \quad T = \frac{1}{2} m \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 = \frac{m(\alpha^2 + \beta^2)^2}{2\beta^2} \tau^2 e^{-\frac{\pi\alpha}{\beta}}.$$

Für ihr Verhältniss ergibt sich:

$$(31) \quad \frac{W}{T} = \frac{e^{\frac{\pi\alpha}{\beta}}}{1 + \frac{\alpha^2}{\beta^2}} - 1,$$

wo

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{1}{2} \frac{H\omega}{\sqrt{E\omega L m - \frac{1}{4} H^2 \omega^2}}.$$

Setzen wir in Uebereinstimmung mit den früheren Rechnungen $H\omega = 50$, $E\omega = 2000$ und $L = 12$, $m = 0,06$, so wird: $\alpha/\beta = 0,876$ und $W/T = 7,8$; hiernach werden bei einem Muskel von 12 cm Länge, welcher bei seiner Contraction eine Masse von etwa 60 g schleudert, $\frac{8}{9}$ der ganzen Arbeit in Wärme verwandelt. Es steht dieses Ergebniss der Rechnung in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Fick, bei welchen die lebendige Kraft der geschleuderten Massen bis auf den 7. Theil der gesammten Arbeit mit der Verkleinerung der geschleuderten Masse sank.¹⁾

Setzen wir die tetanische Verkürzung gleich $\frac{1}{3}$ der Länge L , so ergibt sich in unserem Beispiel für die ganze bei der Verkürzung geleistete Arbeit der Werth $\frac{1}{2} (E\omega/L) \tau^2 = 1330$ g cm.

Der in Wärme verwandelte Theil beträgt somit 1180 g cm oder 0,028 Grammcaldorien; bei einer Masse des Muskels von 5 g würde sich hieraus eine Erwärmung um $0,007^\circ$ ergeben.

6. Myothermische Erscheinungen.

Unter der Voraussetzung, dass alle Veränderungen des Muskels adiabatisch vor sich gehen, erhalten wir die Gleichungen:

1) Fick, l. c. p. 66.

$$(32) \left\{ \begin{array}{l} z_s = -\frac{1}{E} Z_s + \delta \Gamma + a \vartheta + m \Pi - l \Gamma^2 \\ \gamma = \varrho \Gamma - \delta Z_s + f \vartheta + 2 l \Gamma Z_s \\ \omega = \kappa \Pi + \lambda \vartheta + m Z_s \\ \frac{A \sec}{\Theta} \cdot \vartheta = \lambda \Pi - f \Gamma + a Z_s. \end{array} \right.$$

Betrachten wir zuerst den Fall der elementaren Zuckung bei freier Contraction; die Werthe der Zustandsgrößen vor der Reizung setzen wir gleich Null; nach Ablauf der Zuckung sind Γ und Z_s jedenfalls wieder Null und es bleibt daher die Gleichung:

$$(33) \quad \frac{A \sec}{\Theta} \vartheta = \lambda \Pi.$$

Es ergibt sich hieraus, dass $\lambda \Pi$ mit dem chemischen Umsatz wächst, und es liegt daher nahe, Π mit dem osmotischen Druck der im Muskelsafte gelösten Molecüle in Beziehung zu setzen. Aus den experimentellen Daten ergibt sich ferner, dass die im Muskel bei der Contraction erzeugte Wärmemenge mit der Spannung des Muskels zunimmt und es muss daher λ eine Function der Spannung sein; bei der Betrachtung der myothermischen Erscheinungen reichen wir also nicht mit dem ersten Gliede der für die freie Energie F gegebenen Reihe. Unabhängig von jeder speciellen Entwicklung würde λ durch

$$\frac{1}{A} \frac{\partial^2 F}{\partial \Pi \partial \Theta}$$

gegeben sein. Um ein Urtheil über seine Veränderlichkeit zu gewinnen, benutzen wir eine Beobachtungsreihe von Fick¹⁾, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die in der zweiten Reihe gegebenen Wärmemengen W sind um den Betrag der durch Reibung entwickelten Wärme zu verkleinern; dieser lässt sich aus der bis zum Momente der maximalen Contraction geleisteten Arbeit nach Gleichung (31) näherungsweise berechnen; die so corrigirten Wärmemengen in Grammc calorien sind in der dritten Reihe angegeben, sie entsprechen der durch den chemischen Umsatz erzeugten Wärm $\lambda \Pi$.

$K = -\omega Z_s$	3	23	43	83	123	163	203
$W \times 10^3$	14,0	18,1	19,6	22,9	23,7	26,0	25,6
$\lambda \Pi$	14,0	15,9	18,0	20,8	21,4	23,2	22,3

1) Fick, l. c. p. 221.

Aus diesen Beobachtungen folgt:

$$(34) \quad \lambda = \frac{13,2}{II} + \frac{0,116}{II} K - \frac{0,00035}{II} K^2.$$

Bei der isometrischen Zuckung ist die Spannung K und demzufolge auch λ variabel. Wir müssen also in der Formel

$$\frac{Aec}{\Theta} \cdot \vartheta = \lambda II$$

einen Mittelwerth für λ einsetzen, und dieser ist, da er einer höheren Spannung entspricht, grösser, als der Werth von λ bei isotonischer Zuckung. *Die Temperaturerhöhung des Muskels ist bei isometrischer Zuckung grösser, als bei isotonischer.*

Beim Tetanus ergibt sich für die von dem Beginn der Reizung bis zu dem Momente der maximalen Contraction entwickelte Temperatursteigerung:

$$\frac{Aec}{\Theta} \cdot \vartheta = \lambda II - fF.$$

Bezeichnen wir durch ϑ' und II' die Werthe dieser Variablen für den Moment, in welchem die Wiederausdehnung beginnt, so ist:

$$\frac{Aec}{\Theta} (\vartheta' - \vartheta) = \lambda (II' - II).$$

Sind endlich ϑ'' und II'' die Werthe der Variablen nach dem Ende des Tetanus, so ist:

$$\frac{Aec}{\Theta} (\vartheta'' - \vartheta) = \lambda (II'' - II) + fF.$$

Um die Beobachtung von Fick über die Wärmeentwicklung beim Tetanus zu erklären, müssen wir die Abhängigkeit des Coefficienten λ von F berücksichtigen. Wenn die tonische Kraft von Null bis F steigt, oder von F wieder auf Null sinkt, so durchläuft λ eine Reihe verschiedener Werthe; das Mittel aus denselben sei λ_0 . Setzen wir ausserdem $II'' - II' = II$, so ergibt sich aus den obigen Formeln:

$$(34) \quad \frac{Aec}{\Theta} \vartheta'' = 2\lambda_0 II + \lambda_1 (II' - II).$$

Die Temperaturerhöhung ϑ'' setzt sich zusammen aus zwei Theilen, von welchen der erste constant, der zweite der Dauer des Tetanus proportional ist.

So lange der Tetanus maximal bleibt, behalten II und II' dieselben Werthe unabhängig von der Zahl der Reize; die auf einen Reiz entfallende Temperaturerhöhung ist jener Zahl umgekehrt proportional. Hört der Tetanus bei grösseren Intervallen der Reize auf, maximal zu sein, so sinkt der Werth von II und II' ; schliesslich convergirt die auf einen Reiz entfallende Temperaturerhöhung gegen den constanten Wert $2\lambda_0 II$.

Da λ_0 und λ_1 abhängig sind von der Spannung des Muskels, so wächst die Temperaturerhöhung beim Tetanus mit der Belastung und ist grösser bei gehemmter Verkürzung als bei freier.

7. Ergänzung und Vereinfachung der Gleichungen.

Die Gleichungen (32), welche wir für die adiabatische Zustandsänderung aufgestellt haben, bedürfen einer gewissen Ergänzung. Sie enthalten noch sieben Zustandsgrössen Z , II , I , z , ω , γ und ϑ und es können mit ihrer Hülfe vier von jenen Grössen durch die drei übrigen ausgedrückt werden; der Zustand des Muskels erscheint demnach als eine Function dreier unabhängiger Veränderlicher.

Das tonische Moment γ enthält ein der Temperatur proportionales Glied, würde also mit dieser gleichmässig wachsen; die Erfahrung zeigt, dass der tonische Zustand wieder verschwindet, obwohl eine dauernde Erhöhung der Temperatur sowohl bei der Zuckung, wie beim Tetanus eintritt. Das tonische Moment zeigt ein ähnliches Verhalten, wie die pyroelectrische Ladung unter der Wirkung der Zerstreung oder ein Inductionsstrom unter der Wirkung der Selbstinduction. Wenn in einem bestimmten Augenblick das tonische Moment γ erreicht ist, so findet in einem folgenden Zeitelement dt ein Verlust statt, welcher mit γdt proportional ist.

Es liegt endlich noch eine Vereinfachung unseres Gleichungssystems nahe, durch welche die Zahl der unabhängigen Veränderlichen auf zwei reducirt wird. Wir nehmen an, dass eine von aussen wirkende tonische Kraft I nicht existire, dass also I nur Rückwirkung gegen ein vorhandenes Moment γ sei; wir setzen dementsprechend $\gamma = -nI$, wo n ein von den Dimensionen des Muskels abhängender Factor ist. Die Gleichung für das tonische Moment verwandelt sich in eine Differentialgleichung für die tonische Kraft:

$$(35) \quad \frac{d\Gamma}{dt} + q\Gamma = -\frac{f}{\varphi'} \frac{d\vartheta}{dt} + \frac{\delta}{\varphi'} \frac{dZ_s}{dt},$$

wo

$$\varphi' = \varphi + n + 2lZ_s.$$

Die Integration gibt:

$$(36) \quad \Gamma = -e^{-qt} \int \left\{ \frac{f}{\varphi'} \frac{d\vartheta}{dt} - \frac{\delta}{\varphi'} \frac{dZ_s}{dt} \right\} e^{qt} dt,$$

eine Formel, durch welche die tonische Kraft als Function der Temperatur und der Spannung gegeben wird. Fügen wir hierzu die Gleichungen

$$\Pi = \frac{Ase}{\lambda\Theta} \vartheta + \frac{f}{\lambda} \Gamma - \frac{a}{\lambda} Z_s$$

und

$$z_s = -\frac{1}{E} Z_s + a\vartheta + \delta\Gamma - l\Gamma^2 + m\Pi$$

$$\omega = \lambda\vartheta + mZ_s + \pi\Pi,$$

so sehen wir, dass in der That alle in Betracht kommenden Grössen durch die zwei Variabeln ϑ und Z_s ausgedrückt werden können. Der Muskel erscheint also jetzt als ein Gebilde, dessen Zustand nur noch von zwei Veränderlichen abhängig ist, der Temperatur und der Spannung. Die vorliegende Betrachtung zeigt aber auch, dass die früher für die elementare Zuckung entwickelte Theorie möglicherweise einer Correction bedarf; wir haben damals vorausgesetzt, dass die tonische Kraft bei der isotonischen und isometrischen Zuckung dieselbe sei. Diese Annahme wird im allgemeinen nicht mehr zutreffen, wenn die vorhergehende Reduction der Variabeln möglich ist; wenn sie dennoch zu annähernd richtigen Resultaten führt, so würde dieses auf den numerischen Verhältnissen der Constanten beruhen. In der Bestimmung dieser Verhältnisse, in der Vervollständigung der Theorie, sodass sie die Resultate der Beobachtung genauer wiedergibt als bisher, würde die wesentliche Aufgabe der weiteren Forschung bestehen.

4. *Moleculartheorie der piezoelectrischen
und pyroelectrischen Erscheinungen; von*
Eduard Riecke.

(Im Auszuge mitgetheilt aus dem 38. Bande der Abhandlungen der
K. Ges. d. Wiss. in Göttingen. 1892).

Als im Anfange des 18. Jahrhunderts die pyroelectrischen Eigenschaften des Turmalins bekannt wurden, verglich man die beobachtete Wirkung mit der Anziehung des Eisens durch den Magnet; da aber die angezogenen Theilchen gleichzeitig auch wieder abgestossen wurden, so erkannte man bald, dass es sich nicht um eine magnetische, sondern nur um eine electriche Wirkung handeln könne. Für die Erklärung der Erscheinung blieb aber jene Analogie von Bedeutung und sie wurde noch wesentlich erweitert durch die Beobachtung, dass die Bruchstücke eines Turmalins ihre Polarität ebenso behalten, wie die Bruchstücke eines Magnets. Es lag daher die Vorstellung nahe, dass die Wirkungen des Turmalins auf einer übereinstimmenden electricchen Polarisirung seiner Molecüle beruhen, ebenso wie die Wirkungen eines Magnets auf der gleichen Richtung der permanenten Molecularmagnete. Ausgesprochen wurde dies zuerst von William Thomson in Nichols „Cyclopaedia of the physical sciences“ im Jahre 1860. Die wahrscheinlichste Erklärung der Pyroelectricität von dipolaren Krystallen findet er in der Annahme, dass die Masse dieser Körper wesentlich dieselbe Art von Electropolarisation besitze, welche nach Faraday temporär in Isolatoren erzeugt werden kann, und dass jene natürliche dielectriche Polarisirung eine Function der Temperatur sei. Infolge des electropolaren Zustandes seiner Masse übt der Körper auf das ihn rings umgebende Mittel eine inducirende Wirkung aus und es entsteht daher auf seiner Oberfläche eine electriche Schichte, welche in dem ganzen äusseren Raume die Wirkungen der inneren Polarisirung aufhebt. Wenn die Temperatur sich ändert, so ändert sich gleichzeitig die moleculare Polarisirung; die oberflächliche Electrisirung aber gebraucht eine gewisse Zeit, um

dem Wechsel zu folgen, umso mehr, je grösser der Widerstand ist, welcher sich der Bewegung der Electricität an der Oberfläche oder in dem Inneren der Substanz in den Weg stellt.

Eine ausführliche Theorie der pyroelectrischen Erscheinungen des Turmalins auf Grund der geschilderten Annahmen habe ich im Jahre 1886 entwickelt¹⁾, wobei auch der Einfluss der die Temperaturänderungen begleitenden Dilatationen berücksichtigt wurde. Wenn ein Turmalin auf eine constante Temperatur erhitzt wird und dann frei sich abkühlt, so ist das electrische Moment der Volumeinheit gegeben durch die Gleichung:

$$\eta = a e^{q t_0} \frac{e^{-q t} - e^{-a t}}{a - q} \cdot H.$$

Hier bezeichnet H das maximale bei der Abkühlung erreichte Moment, t_0 die Zeit, welche von dem Beginne der Abkühlung bis zu seiner Erreichung vergeht; q ist die Leitungsfähigkeit des Turmalines an der Oberfläche, a die Constante des Newton'schen Abkühlungsgesetzes. Wenn die Isolation des Turmalines eine vollkommene, also $q = 0$ ist, so wird:

$$\eta = (1 - e^{-a t}) H.$$

Beide Formeln wurden durch eine grosse Zahl von Beobachtungen bestätigt und die Grundlagen der Theorie dadurch als richtig erwiesen.

Im Jahre 1880 haben J. und P. Curie gefunden, dass beim Turmalin eine Entwicklung von Electricität auch durch elastische Deformationen hervorgerufen wird. Es war zu erwarten, dass diese Erscheinungen ebenfalls durch die Annahme einer permanenten molecularen Polarisation ihre Erklärung finden würden.

Die Erscheinungen der Pyroelectricität und Piezoelectricität sind nun nicht beschränkt auf Krystalle mit einer einzigen polaren Symmetrieaxe; sie treten auch auf bei Krystallen mit drei oder vier solchen Axen, bei welchen die Existenz permanenter electrischer Momente durch die Symmetrieverhältnisse ausgeschlossen ist. Wenn in einem solchen Krystalle, etwa dem Quarze, durch eine Deformation electrische Momente

¹ E. Riecke, Ann. d. Phys. u. Chem. 1886. 28. p. 43.

erzeugt werden, so liegt die Annahme nahe, dass die inducirenden Kräfte von electricischen Massen herrühren, welche nicht erst in Folge der Deformation neu entstehen, sondern vorher vorhanden waren.

Man kommt also auch hier zu der Vorstellung von einer permanenten electricischen Polarität der Molecüle. Im Gegensatz zu dem Falle des Turmalins aber kann diese ein electricisches Moment von Hause aus nicht besitzen, electricische Fernwirkungen an und für sich nicht ausüben. Nur die mit der Deformation des Krystalles verbundene Verschiebung und Drehung der Molecüle erzeugen Kräfte, welche in den Molecülen oder Volumelementen des Krystalles electricische Momente induciren und von diesen erst hängen die beobachteten piëzo-electrischen und pyroelectricischen Wirkungen unmittelbar ab.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die Gesetze der Piëzoelectricität und Pyroelectricität aus dieser Vorstellung entwickelt werden können. Die Aufgabe ist sehr vereinfacht durch die von Voigt entwickelte allgemeine Theorie der piëzo- und pyroelectricischen Erscheinungen an Krystallen.¹⁾ Auch bei dieser Theorie ist zu beachten, dass Krystalle mit einer einzigen polaren Symmetrieaxe schon im natürlichen Zustand ein electricisches Moment besitzen. Es wird angenommen, dass seine Wirkungen ebenso wie beim Turmalin durch eine oberflächlich aufgelagerte electricische Schichte compensirt werden. Es handelt sich daher in allen Fällen nur um die Bestimmung der Momente, welche durch elastische oder thermische Dilationen neu erzeugt werden. Nun wird die Annahme gemacht, dass die rechtwinkligen Componenten a , b , c des in der Volumeinheit inducirten Momentes gleich linearen Functionen der Deformationsgrößen seien. Der allgemeinste dementsprechende Ansatz wird vereinfacht durch die Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Gruppe, welcher der Krystall angehört. Die hieraus fließenden Formeln sind durch Beobachtungen, welche von Voigt und von mir an Quarz und Turmalin angestellt wurden, bestätigt worden. Unsere Auf-

1) Vgl. Voigt, Goettinger Abhandl. 1890. Riecke u. Voigt: Die piëzoelectricischen Constanten des Quarzes und Turmalines. *Ann. d. Phys. u. Chem.* 45. p. 523. 1892.

gabe ist daher gelöst, wenn wir gezeigt haben, dass in der molecularen Theorie der Zusammenhang zwischen den piezo-electrischen Momenten und den Verschiebungen in der Form linearer Gleichungen sich ergibt, welche für die verschiedenen Symmetriegruppen der Krystalle denselben Vereinfachungen unterliegen, wie bei Voigt.

Die Vorstellungen, welche wir unserer Theorie zu Grunde legen, sind nun folgende: Die Mittelpunkte der Krystallmolecüle bilden Raumgitter, welche den Symmetriecharakter der verschiedenen Krystallsysteme besitzen. In dem allgemeinsten Fall des monoklinen Systems liegen die Gitterpunkte in den Ecken congruenter Parallelepipede, welche als primitive Parallelepipede bezeichnet werden. Beim monoklinen System ist das primitive Parallelepidon eine gerade rhomboidische Säule, beim rhombischen ein rechtwinkliges Parallelepidon, beim quadratischen eine gerade quadratische Säule, beim regulären ein Würfel. Beim hexagonalen System liegen die Gitterpunkte in den Ecken congruenter, gerader Prismen, deren Grundflächen gleichseitige Dreiecke sind.

Jedes Molecül ist umgeben von einem System electrischer Pole; seine Anordnung besitzt die Symmetrieverhältnisse der speciellen Gruppe, welcher der betreffende Krystall angehört. Das System ist mit dem Molecül so verbunden, dass seine Symmetrieebenen und Axen mit den entsprechenden Symmetrieelementen des Raumgitters zusammenfallen. Wie man sieht, ist die hierdurch gegebene Constitution eines Krystalles im wesentlichen identisch mit dem, was Schönflies als ein Molecülgitter bezeichnet.

Die Molecüle selbst betrachten wir als dielectricisch erregbar. Im allgemeinen werden schon im natürlichen Zustand des Krystalles electromotorische Kräfte von den die Molecüle umgebenden Polsystemen ausgeübt werden. Die ihnen entsprechenden Momente kommen aber nach dem oben gesagten nicht in Betracht, da sie durch electrische Oberflächenschichten compensirt werden. Wenn aber in Folge elastischer oder thermischer Wirkungen die Molecüle eines Krystalles verschoben und gedreht werden, so entstehen neue electromotorische Kräfte. Ihre Entwicklung für die verschiedenen Symmetriegruppen der Krystalle bildet die wesentliche Aufgabe der fol-

genden Untersuchung. Die ihnen entsprechenden dielectricischen Momente müssen sich als lineare Functionen der Verschiebungsgrößen ergeben.

§. 1. Die durch Translation der Molecüle erzeugten electrischen Kräfte.

Die Coordinaten des Mittelpunktes des Molecüls A , für welches die inducirte electromotorische Kraft bestimmt werden soll, seien im natürlichen Zustand des Krystalles x, y, z . Unter derselben Voraussetzung besitze der Mittelpunkt eines anderen Molecüls B die Coordinaten x_1, y_1, z_1 . Die Componenten der von B auf A ausgeübten electrischen Kraft sind gegeben durch

$$X_1 = \frac{\partial P_1}{\partial x_1}, \quad Y_1 = \frac{\partial P_1}{\partial y_1}, \quad Z_1 = \frac{\partial P_1}{\partial z_1}$$

Das von dem electrischen Polsystem des Molecüls B ausgeübte Potential wird durch Kugelfunctionen dargestellt, welche später angegeben werden. Während der Mittelpunkt des Molecüls A an seiner Stelle bleibt, erleide der Mittelpunkt des Molecüls B eine kleine Verschiebung mit den Componenten

$$(1) \quad \begin{cases} u_1 = a_{11} x_1 + a_{12} y_1 + a_{13} z_1 \\ v_1 = a_{12} x_1 + a_{22} y_1 + a_{23} z_1 \\ w_1 = a_{13} x_1 + a_{23} y_1 + a_{33} z_1 \end{cases}$$

Dadurch erhalten die Componenten X_1, Y_1, Z_1 Zuwüchse, welche gegeben sind durch:

$$(2) \quad \delta X_1 = \frac{\partial X_1}{\partial x_1} u_1 + \frac{\partial X_1}{\partial y_1} v_1 + \frac{\partial X_1}{\partial z_1} w_1,$$

Nach unseren Vorstellungen ist um das Molecül A eine unbegrenzte Zahl von Molecülen B so vertheilt, dass ein Raumgitter mit den Symmetrieverhältnissen des betreffenden Krystallsystemes entsteht; die Verschiebungen der Mittelpunkte werden bei allen Molecülen B durch die Gleichungen (1) bestimmt. Jedes Molecül B giebt durch seine Verschiebung Veranlassung zu einer auf den Mittelpunkt von A wirkenden Kraft, deren Componenten durch die Gleichungen (2) bestimmt werden. Wenn wir alle gleichgerichteten Componenten addiren, so erhalten wir die Componenten Ξ, H, Z der ganzen electrischen Kraft, welche infolge der Deformation auf das Molecül A ausgeübt wird. Für diese ergeben sich daher die Werthe

$$(3) \left\{ \begin{aligned} \mathcal{H} = & a_{11} \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 + a_{22} \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} y_1 + a_{33} \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} z_1 \\ & + a_{23} \left\{ \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1 \right\} + a_{31} \left\{ \sum \frac{\partial X_1}{\partial z_1} x_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1 \right\} \\ & + a_{12} \left\{ \sum \frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 + \sum \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1 \right\} \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

§ 2. Die durch Rotation der Molecüle erzeugten electromotorischen Kräfte.

Den Mittelpunkt des Molecüls *B* machen wir zum Anfangspunkt eines Hilfskoordinatensystemes, dessen Axen parallel sind mit den Axen des ursprünglichen. Die relativen Coordinaten von *A* gegen *B* setzen wir:

$$x - x_1 = \xi, \quad y - y_1 = \eta, \quad z - z_1 = \zeta.$$

Nun werde das Molecül *B* sammt dem mit ihm verbundenen Systeme electrischer Pole um die drei Coordinatenaxen um kleine Winkel gedreht, und zwar sei der Betrag der Drehung um die Axe ξ gleich *l*, um η gleich *m* und um ζ gleich *n*. Die Veränderung, welche hierdurch in der von *B* auf *A* ausgeübten electrischen Wirkung erzeugt wird, ergibt sich in folgender Weise. Mit dem Molecüle *A* verbinden wir ein Coordinatensystem ξ', η', ζ' , welches zunächst mit dem System ξ, η, ζ sich deckt. Statt nun das Molecül *B* zu drehen, drehen wir das Molecül *A* sammt dem Coordinatensystem ξ', η', ζ' um die Axen ξ, η, ζ um die Winkel $-l, -m$ und $-n$; es komme dadurch in die neue Lage *A'*. Wir bestimmen die Kraft, welche von dem ungedrehten Molecüle *B* auf *A'* ausgeübt wird; ihre Componenten nach den Axen ξ, η', ζ' sind gleich den Componenten der Kraft, welche von dem gedrehten Molecüle *B* auf *A* ausgeübt wird, genommen nach den Axen ξ, η, ζ . Ziehen wir von diesen die Componenten der ursprünglich vorhandenen Wirkung ab, so erhalten wir die gesuchte Veränderung.

Werden alle Molecüle *B* bei der Deformation in übereinstimmender Weise gedreht, so wird hiernach auf *A* eine electromotorische Kraft ausgeübt, deren Componenten durch die Gleichungen bestimmt sind:

$$(3') \quad \left\{ \begin{aligned} \Xi &= l \sum \left(\frac{\partial X_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial X_1}{\partial z_1} y_1 \right) + m \sum \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} x_1 - \frac{\partial X_1}{\partial x_1} z_1 + Z_1 \right) \\ &\quad + n \sum \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial X_1}{\partial y_1} x_1 - Y_1 \right) \\ &\quad \dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

§ 3. Potentiale und Kräfte einzelner Polsysteme.

1. Das einaxige Polsystem.

Die Molecüle des Crystals sind verbunden mit zwei entgegengesetzten electrischen Polen; ihre Verbindungslinie geht durch den Mittelpunkt der Molecüle hindurch und wird durch ihn halbirt. Die Menge des in einem Pol vereinigten positiven oder negativen electrischen Fluidums sei ϵ , die Projectionen des electrischen Momentes auf die Coordinatenachsen A, B, Γ ; der Mittelpunkt eines Molecüls habe die Coordinaten x_1, y_1, z_1 , der Punkt A , für welchen seine Wirkung zu bestimmen ist, die Coordinaten x, y, z . Das auf ihn ausgeübte Potential ist

$$V = \frac{A(x - x_1) + B(y - y_1) + \Gamma(z - z_1)}{r_1^3}.$$

Hieraus folgt für $x = y = z = 0$:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} X_1 &= -\frac{A}{r_1^3} + \frac{3(Ax_1 + By_1 + \Gamma z_1)x_1}{r_1^5} \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= \frac{3(3Ax_1 + By_1 + \Gamma z_1)}{r_1^5} - \frac{15(Ax_1 + By_1 + \Gamma z_1)x_1^2}{r_1^7} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \frac{3(\Gamma y_1 + Bz_1)}{r_1^5} - \frac{15(Ax_1 + By_1 + \Gamma z_1)y_1 z_1}{r_1^7} \end{aligned} \right.$$

Gleichungen, aus welchen durch Vertauschung der Buchstaben die sechs noch fehlenden abzuleiten sind.

2. Das trigonale Polsystem; erste und zweite Hauptlage.

Die Molecüle des Krystals besitzen wieder eine ausgezeichnete Axe; in einer zu dieser Axe senkrechten Ebene liegen drei gleich positive Pole in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, das mit dem Molecül concentrisch ist. Drei gleiche negative Pole liegen in den Ecken eines zweiten Dreiecks, durch welches das Dreieck der positiven Pole zu einem regelmässigen Sechseck ergänzt wird. Um das Potential dieses Polsystems auf den Punkt A zu berechnen, machen wir den Mittelpunkt des regulären Sechseckes zum Anfangspunkt eines

Hülfscordinatensystems ξ, η, ζ , dessen Axen den Richtungen x, y, z parallel sind. Wir legen die Axe ζ senkrecht zu der Ebene des regulären Sechseckes; die Axe ξ möge durch eine seiner Ecken hindurchgehen, so dass η zu einer seiner Seiten senkrecht steht. An Stelle der rechtwinkligen Coordinaten ξ, η, ζ führen wir Polarcoordinaten ein, indem wir setzen:

$$\xi = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \eta = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \zeta = r \cos \vartheta.$$

Das von dem Polsystem auf den Punkt A ausgeübte Potential ist dann gegeben durch

$$V = 6 a^2 \varepsilon \omega^3 \frac{\sin^3 \vartheta \cos 3 \varphi}{r^4}.$$

Hier ist a^3 ein in der Entwicklung der Kugelfunctionen auftretender Zahlenfactor, ε die electrische Ladung der Pole, a die Seite des regulären Sechseckes. Gehen wir über zu rechtwinkligen Coordinaten und führen wir eine neue Constante E ein, so wird

$$V = E \frac{(x - x_1)^3 - 3(x - x_1)(y - y_1)^2}{r_1^7}.$$

Hieraus ergibt sich für $x = y = z = 0$:

$$(5a) \quad \begin{cases} X_1 = -3 E \frac{x_1^3 - y_1^3}{r_1^7} + 7 E \frac{x_1^4 - 3 x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \\ Y_1 = 6 E \frac{x_1 y_1}{r_1^7} + 7 E \frac{x_1^3 y_1 - 3 x_1 y_1^3}{r_1^9} \\ Z_1 = 7 E \frac{(x_1^3 - 3 x_1 y_1^2) z_1}{r_1^9} \end{cases}$$

$$(5b) \quad \begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -6 E \frac{x_1}{r_1^7} + 7 E \frac{7 x_1^3 - 9 x_1 y_1^2}{r_1^9} - 63 E \frac{x_1^5 - 3 x_1^3 y_1^2}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = 6 E \frac{x_1}{r_1^7} + 7 E \frac{x_1^3 - 15 x_1 y_1^2}{r_1^9} - 63 E \frac{x_1^5 y_1^2 - 3 x_1 y_1^4}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} = 7 E \frac{x_1^3 - 3 x_1 y_1^2}{r_1^9} - 63 E \frac{(x_1^3 - 3 x_1 y_1^2) z_1^2}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = -42 E \frac{x_1 y_1 z_1}{r_1^9} - 63 E \frac{(x_1^3 y_1 - 3 x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} = 21 E \frac{(x_1^3 - y_1^3) z_1}{r_1^9} - 63 E \frac{(x_1^4 - 3 x_1^2 y_1^2) x_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = 6 E \frac{y_1}{r_1^7} - 21 E \frac{x_1^2 y_1 + y_1^3}{r_1^9} - 63 E \frac{x_1^4 y_1 - 3 x_1^2 y_1^3}{r_1^{11}} \end{cases}$$

Diese Formeln gelten für eine solche Lage des Polsystems, bei welcher der Radius Vector vom Mittelpunkt des Molecüls

nach dem ersten positiven Pole der x -Axe des Coordinatensystems parallel ist. Wir werden diese Lage als die *erste Hauptlage des trigonalen Polsystems* bezeichnen.

Die *zweite Hauptlage des trigonalen Polsystems* erhalten wir, wenn wir das von demselben gebildete Sechseck so legen, dass die y -Axe parallel dem Radius Vector des ersten positiven Poles ist. Wir erhalten die entsprechenden Formeln, wenn wir in den für die erste gefundenen die Buchstaben x und y vertauschen.

3. Das dihexagonale Polsystem.

Die Molecüle besitzen wieder eine ausgezeichnete Symmetrieaxe, welche wir zur Axe ζ eines von dem Mittelpunkt eines Molecüls ausstrahlenden Coordinatensystems machen. In gleichen Abständen zu beiden Seiten des Mittelpunktes legen wir zwei Ebenen senkrecht zu ζ . In der oberen ziehen wir einen Kreis, dessen Mittelpunkt in der Axe ζ liegt und construiren in demselben ein regelmässiges Sechseck, dessen mit 1, 3, 5, 7, 9 und 11 bezeichnete Ecken mit positiven electrischen Massen ε besetzt werden mögen; wir zeichnen sodann ein zweites reguläres Sechseck, dessen mit 2, 4, 6, 8, 10 und 12 bezeichnete Ecken das vorige Sechseck zu einem regulären Zwölfeck ergänzen und besetzen die Ecken mit negativen electrischen Massen $-\varepsilon$; wir projeciren die beiden Sechsecke auf die untere parallele Ebene und besetzen die Ecken der Projection mit electrischen Massen entgegengesetzt denen der ursprünglichen Sechsecke. Die Projectionspunkte der Ecken 1, 2, 3 . . . 12 seien bez. 13, 14, 15 . . . 24; dann erhalten die Ecken 13, 15 . . . die Masse $-\varepsilon$, die Ecken 14, 16 . . . die Masse $+\varepsilon$. Wir legen die Axe ξ so, dass die Ebene ζ (1, 13) mit der Ebene ξ den Winkel $\pi/12$ einschliesst; die Linie 1, 12 steht dann auf der Axe ξ , 3, 4 auf der Axe η senkrecht.

Mit Bezug auf ein Polarcoordinatensystem

$$\xi = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \eta = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \zeta = r \cos \vartheta$$

wird das Potential des Polsystems:

$$V = 24 a_1^7 \cos \vartheta_1 \sin^6 \vartheta_1 \varepsilon \delta^7 \frac{\cos \vartheta \sin^6 \vartheta \sin 6 \varphi}{r_1^9}.$$

Hier ist δ der gemeinsame Radius Vector der Pole, ϑ_1 der Winkel, welchen die nach den Ecken des oberen Zwölfeckes

gehenden Radien Vektoren mit der Axe ζ bilden. In rechtwinkligen Coordinaten ist mit Einführung einer neuen Constante H

$$V = H \frac{\{3(x-x_1)^5(y-y_1) - 10(x-x_1)^3(y-y_1)^3 + 3(x-x_1)(y-y_1)^5\}(z-z_1)}{r_1^{15}}.$$

Hieraus ergibt sich mit $x = y = z = 0$.

$$(6a) \quad \begin{cases} X_1 = -3H \frac{(5x_1^4y_1 - 10x_1^2y_1^3 + y_1^5)z_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1^2y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \\ Y_1 = -3H \frac{(x_1^5 - 10x_1^3y_1^2 + 5x_1y_1^4)z_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(3x_1^5y_1^2 - 10x_1^3y_1^4 + 3x_1y_1^6)z_1}{r_1^{17}} \\ Z_1 = -H \frac{3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5}{r_1^{15}} + 15H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \end{cases}$$

$$(6b) \quad \begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -60H \frac{(x_1^3y_1 - x_1y_1^3)z_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(33x_1^5y_1 - 70x_1^3y_1^3 + 9x_1y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \\ \quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^7y_1 - 10x_1^5y_1^3 + 3x_1^3y_1^5)z_1}{r_1^{19}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = 60H \frac{(x_1^3y_1 - x_1y_1^3)z_1}{r_1^{15}} + 15H \frac{(9x_1^5y_1 - 70x_1^3y_1^3 + 33x_1y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \\ \quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^5y_1^3 - 10x_1^3y_1^5 + 3x_1y_1^7)z_1}{r_1^{19}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} = 45H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 - 3x_1y_1^5)z_1}{r_1^{17}} \\ \quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)z_1^3}{r_1^{19}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = -3H \frac{x_1^5 - 10x_1^3y_1^2 + 5x_1y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ \quad + 15H \frac{3x_1^5y_1^2 - 10x_1^3y_1^4 + 3x_1y_1^6}{r_1^{17}} \left(1 - 17 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} = -3H \frac{5x_1^4y_1 - 10x_1^2y_1^3 + y_1^5}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ \quad + 15H \frac{3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1^2y_1^5}{r_1^{17}} \left(1 - 17 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = -15H \frac{(x_1^4 - 6x_1^2y_1^2 + y_1^4)z_1}{r_1^{15}} \\ \quad + 45H \frac{(x_1^6 - 5x_1^4y_1^2 - 5x_1^2y_1^4 + y_1^6)z_1}{r_1^{17}} \\ \quad - 15 \cdot 17H \frac{(3x_1^6y_1^2 - 10x_1^4y_1^4 + 3x_1^2y_1^6)z_1}{r_1^{19}} \end{cases} \quad (7)$$

4. Das tetraëdrische Polsystem; erste und zweite Hauptlage.

Die Ecken eines Würfels verbinden wir so, dass zwei um 90° gegen einander gewendete Tetraëder entstehen. Die Ecken des einen besetzen wir mit positiven electrischen Polen von der Stärke ϵ , die Ecken des anderen mit negativen Polen von derselben Stärke. Den Mittelpunkt des Würfels machen wir zum Mittelpunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems ξ, η, ζ . Die Axe ζ sei parallel der einen Würfelkante, mit Bezug auf die Axen ξ, η möge vorerst keine bestimmte Voraussetzung getroffen werden; die halbe Diagonale des Würfels setzen wir gleich δ , den Winkel, welchen die nach den oberen Würfecken gehenden Radien Vektoren mit der z -Axe einschliessen, bezeichnen wir durch ϑ_1 , das Azimuth, der den ersten positiven Pol der oberen Würfelfläche mit dem ersten negativen der unteren verbindenden Kante durch φ_1 . Das von dem Polsystem auf einen Punkt mit den Polarcoordinaten r, ϑ, φ ausgeübte Potential ist:

$$V = \frac{1}{2} \Delta \frac{\mathfrak{P}_2^3 (\cos \vartheta) \sin^2 \vartheta \cos 2(\varphi - \varphi_1)}{r^4}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Delta / 2 = 2 \cdot 4 \cdot \alpha^3 \mathfrak{P}_2^3 (\cos \vartheta_1) \sin^2 \vartheta_1 \delta^3.$$

Wir bezeichnen nun als *erste Hauptlage* des Würfels diejenige, bei welcher die Axen ξ, η, ζ parallel zu den Würfelseiten sind; es ist dann $\varphi_1 = \pi / 4$ und:

$$V = \Delta \frac{\cos \vartheta \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^4} = \Delta \frac{\xi \eta \zeta}{r^7}.$$

Als *zweite Hauptlage* bezeichnen wir diejenige, bei welcher die Axen ξ, η durch die Würfelkanten gehen; dann ist $\varphi_1 = 0$ und

$$V = \frac{1}{2} \Delta \frac{\cos \vartheta \sin^2 \vartheta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)}{r^4} = \frac{1}{2} \Delta \frac{(\xi^2 - \eta^2) \zeta}{r^7}.$$

Im *ersten* Falle ergeben sich für $x = y = z = 0$ die Formeln:

$$(7) \quad \begin{cases} X_1 = -\Delta \frac{y_1 x_1}{r_1^7} + 7 \Delta \frac{x_1^3 y_1 x_1}{r_1^9} \\ \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = 21 \Delta \frac{x_1 y_1 x_1}{r_1^9} - 7 \cdot 9 \Delta \frac{x_1^3 y_1 x_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = 6 \Delta \frac{x_1}{r_1^7} - 7 \Delta \frac{x_1^3}{r_1^9} - 7 \cdot 9 \Delta \frac{x_1 y_1^2 x_1^2}{r_1^{11}} \end{cases}$$

aus welchen die sechs noch fehlenden durch Vertauschung der Buchstaben hervorgehen.

Für die zweite Hauptlage des tetraëdrischen Polsystems wird ebenso

$$(8a) \quad \begin{cases} X_1 = -\Delta \frac{x_1 z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^3 - x_1 y_1^2) z_1}{r_1^9} \\ Y_1 = \Delta \frac{y_1 z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^2 y_1 - y_1^3) z_1}{r_1^9} \\ Z_1 = -\Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7} \left\{ 1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right\} \end{cases}$$

$$(8b) \quad \begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -\Delta \frac{z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(5x_1^2 - y_1^2) z_1}{r_1^9} - \frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^4 - x_1^2 y_1^2) z_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = \Delta \frac{z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^2 - 5y_1^2) z_1}{r_1^9} - \frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^2 y_1^2 - y_1^4) z_1}{r_1^{11}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial z_1} = 21 \Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 3 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) z_1 \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = \Delta \frac{y_1}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \Delta \frac{x_1^2 y_1 - y_1^3}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = -\Delta \frac{x_1}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \Delta \frac{x_1^3 - x_1 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = -\frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{11}} \end{cases}$$

5. Das ditetragonale Polsystem.

Durch den Mittelpunkt des Molecüls ziehen wir eine Axe ζ parallel zu der z -Axe des Coordinatensystems. Auf derselben markiren wir zu beiden Seiten des Mittelpunktes zwei Punkte in gleichem Abstände von diesem und legen durch sie zwei Ebenen parallel zu der xy -Ebene. Wir zeichnen in den letzteren zwei regelmässige Achtecke, concentrisch zu der Axe ζ , sodass ihre Projectionen auf die xy -Ebene zusammenfallen. Die Ecken des oberen Achteckes besetzen wir abwechselnd mit positiven und negativen electricischen Polen von der Stärke ϵ , die entsprechenden Ecken des unteren Achteckes beladen wir in entgegengesetztem Sinne mit electricischen Polen. Der gemeinsame Radius Vector der Pole sei δ ; der Winkel, welchen die nach den oberen Polen gehenden Radien mit der z -Axe einschliessen ϑ_1 , das Azimuth der Ebene, welche durch die ζ -Axe, den ersten positiven Pol oben und den ersten negativen

Pol unten hindurchgeht, sei $\pi/8$. Das Potential des Polsystemes wird:

$$V = \frac{1}{4} \Theta \frac{\cos \vartheta \sin^4 \vartheta \sin 4 \varphi}{r^6} = \Theta \frac{(\xi^3 \eta - \xi \eta^3) \zeta}{r^{11}}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$\Theta = 2 \cdot 4 \cdot 8 \cdot a_i^3 \varepsilon \cos \vartheta_1 \sin^4 \vartheta_1$$

Für $x = y = z = 0$ ergibt sich hieraus:

$$(9a) \left\{ \begin{aligned} X_1 &= -\Theta \frac{(3x_1^2 y_1 - y_1^3) x_1}{r_1^{11}} + 11 \Theta \frac{(x_1^4 y_1 - x_1^2 y_1^3) x_1}{r_1^{13}} \\ Y_1 &= -\Theta \frac{(x_1^3 - 3x_1 y_1^2) x_1}{r_1^{11}} + 11 \Theta \frac{(x_1^3 y_1^2 - x_1 y_1^4) x_1}{r_1^{13}} \\ Z_1 &= -\Theta \frac{x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \end{aligned} \right.$$

$$(9b) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} &= -6\Theta \frac{x_1 y_1 x_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(7x_1^3 y_1 - 3x_1 y_1^3) x_1}{r_1^{13}} - 11 \cdot 13 \Theta \frac{(x_1^5 y_1 - x_1^3 y_1^3) x_1}{r_1^{15}} \\ \frac{\partial Y_1}{\partial y_1} &= 11\Theta \frac{x_1 y_1 x_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(3x_1^3 y_1 - 7x_1 y_1^3) x_1}{r_1^{13}} - 11 \cdot 13 \Theta \frac{(x_1^3 y_1^2 - x_1 y_1^4) x_1}{r_1^{15}} \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} &= 11\Theta \frac{x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3}{r_1^{13}} \left(3 - 13 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) x_1 \\ \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} &= \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = -\Theta \frac{x_1^3 - 3x_1 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + 11\Theta \frac{x_1^2 y_1^2 - x_1 y_1^4}{r_1^{13}} \left(1 - 13 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} &= \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -\Theta \frac{3x_1^2 y_1 - y_1^3}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) + 11\Theta \frac{x_1^4 y_1 - x_1^2 y_1^3}{r_1^{13}} \left(1 - 13 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} &= \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = -3\Theta \frac{(x_1^2 - y_1^2) x_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(x_1^4 - y_1^4) x_1}{r_1^{13}} - 11 \cdot 13 \Theta \frac{(x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4) x_1}{r_1^{15}} \end{aligned} \right.$$

§ 4. Einfluss der Symmetrieverhältnisse auf die Werthe der Molecularsummen.

Die Kräfte, welche bei einer Verschiebung des Molecularsystemes auf den Mittelpunkt A eines beliebigen Moleculs ausgeübt werden, sind dargestellt durch Summen von folgender Form

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\kappa}$$

welche sich über alle Moleculle des Systems mit Ausnahme der betrachteten erstrecken. Ist ein *Symmetriecentrum* vorhanden, so muss $\alpha + \beta + \gamma$ gerade sein. Ist die z -Axe eine *zweizählige Symmetriear* des Molecularsystems, so entspricht jedem Punkte mit den Coordinaten x, y, z ein anderer mit den Co-

ordinaten $-x, -y, z$. Wenn also $\alpha + \beta$ ungerade ist, so zerstören sich je zwei Terme der Summe und diese verschwindet. Wenn ferner die xy -Ebene eine *Symmetrieebene* ist, so entspricht jedem Punkte x, y, z ein Punkt $x, y, -z$ und es wird daher die Molecularsumme stets verschwinden, wenn γ ungerade ist. Entsprechendes gilt, wenn die anderen Coordinatenachsen Symmetriachsen oder die anderen Coordinatenebenen Symmetrieebenen sind.

1. Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Systems.

Die Mittelpunkte der Molecüle seien so vertheilt, dass das von ihnen gebildete Raumgitter gegen alle drei Coordinatenebenen symmetrisch, dass aber ausserdem noch die z -Axe eine sechszählige Symmetrieaxe ist. Wir werden eine derartige Vertheilung der Molecüle erhalten, wenn wir in der Ebene xy ein Netz von lauter gleichseitigen Dreiecken ziehen, bei welchen die Richtung einer Seite der x -Axe parallel ist, während der Mittelpunkt des Coordinatensystems mit der Ecke eines Dreieckes zusammenfällt. Zu diesem in der xy -Ebene liegenden Netze fügen wir dann in äquidistanten zu der xy -Ebene parallelen Ebenen ebensolche Netze hinzu, deren Projectionen auf die xy -Ebene durch das zuerst gezeichnete Netz gegeben sind. Betrachten wir mit Bezug auf dieses Punktsystem Summen von der Form

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\kappa}$$

so sind nach dem Vorhergehenden ungerade Werthe von α, β, γ von vornherein ausgeschlossen. Wir wollen ferner der Coordinaten z einen positiven oder negativen Werth ertheilen, wie er einer beliebigen Parallelebene des Netzes entspricht und uns auf die Betrachtung des Theiles der Summe beschränken, welcher jener Ebene zugehört. Innerhalb derselben ordnen wir nach den Werthen der Entfernung r , d. h. wir lösen die ganze der Ebene zugehörige Summe auf in eine Reihe von Einzelsummen, sodass in jeder der Werth von r constant bleibt

$$\sum \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma}{r^\kappa} = \sum \frac{x_1^\alpha y_1^\beta z_1^\gamma}{r_1^\kappa} + \sum \frac{x_2^\alpha y_2^\beta z_2^\gamma}{r_2^\kappa} + \dots$$

Ist die z -Axe eine 6zählige Symmetrieaxe, so wird das

Punktsystem in sich selbst übergeführt, wenn wir eine Drehung von $\pi/3$ um die z -Achse ausführen; drehen wir das Koordinatensystem um diesen Winkel und bezeichnen wir die neuen Positionen der x - und y -Achse durch x' und y' , so muss die mit Bezug auf diese Achsen gebildete Summe

$$\sum_{r^{\pi}} \frac{x'^{\alpha} y'^{\beta} x'^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{x^{\alpha} y^{\beta} x^{\gamma}}{r^{\pi}}$$

sein; ebenso

$$\sum_{r^{\pi}} \frac{x_1'^{\alpha} y_1'^{\beta} x_1'^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{x_1^{\alpha} y_1^{\beta} x_1^{\gamma}}{r^{\pi}}$$

Aus den zwischen den Coordinaten $x'y'$ und xy bestehenden Beziehungen ergibt sich dann die Gleichung:

$$\frac{x^{\gamma} \sum_{r_1^{\pi}} x_1^{\alpha} y_1^{\beta}}{r_1^{\pi}} = \frac{x^{\gamma} \Sigma \left(\frac{1}{2} x_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} y_1 \right)^{\alpha} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} x_1 + \frac{1}{2} y_1 \right)^{\beta}}{r_1^{\pi}}$$

Für das ganze Molecularsystem ergeben sich aus diesen Beziehungen die folgenden Formeln:

$$(10) \quad \sum_{r^{\pi}} \frac{x^2 x^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{y^2 x^{\gamma}}{r^{\pi}}$$

$$(11) \quad \sum_{r^{\pi}} \frac{x^4 x^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{y^4 x^{\gamma}}{r^{\pi}} = 3 \sum_{r^{\pi}} \frac{x^2 y^2 x^{\gamma}}{r^{\pi}}$$

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{r^{\pi}} \frac{(x^6 + x^4 y^2) x^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{(y^6 + x^2 y^4) x^{\gamma}}{r^{\pi}} \\ \sum_{r^{\pi}} \frac{(x^6 - 5 x^4 y^2 - 5 x^2 y^4 + y^6) x^{\gamma}}{r^{\pi}} = 0 \\ \sum_{r^{\pi}} \frac{x^6 x^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{(2 x^4 y^2 + 3 x^2 y^4) x^{\gamma}}{r^{\pi}} \\ \sum_{r^{\pi}} \frac{y^6 x^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{(3 x^4 y^2 + 2 x^2 y^4) x^{\gamma}}{r^{\pi}} \end{array} \right.$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{r^{\pi}} \frac{(x^8 + 2 x^6 y^2) x^{\gamma}}{r^{\pi}} = \sum_{r^{\pi}} \frac{(y^8 + 2 x^2 y^6) x^{\gamma}}{r^{\pi}} \\ \sum_{r^{\pi}} \frac{(3 x^6 y^2 - 10 x^4 y^4 + 3 x^2 y^6) x^{\gamma}}{r^{\pi}} = 0 \\ \sum_{r^{\pi}} \frac{(3 x^8 - 70 x^4 y^4 + 3 y^8) x^{\gamma}}{r^{\pi}} = 0 \end{array} \right.$$

2. Symmetrieeigenschaften des rhombischen, quadratischen und regulären Systems.

Bei dem rhombischen System liegen die Mittelpunkte der Molecüle in den Punkten eines von rechtwinkligen Parallelepipeden gebildeten Raumgitters; die drei Coordinatenachsen sind zweizählige Symmetrieachsen, die drei Coordinatenebenen Symmetrieebenen. Es können nur Molecularsummen mit geraden Potenzen von x, y, z auftreten.

Im quadratischen System nehmen wir die z -Axe zur vierzähligen Symmetrieaxe und erhalten:

$$(14) \quad \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma}}{r^N} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\alpha} z^{2\gamma}}{r^N}.$$

Im regulären System ist endlich:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma}}{r^N} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\gamma} z^{2\alpha}}{r^N} = \sum \frac{x^{2\gamma} y^{2\alpha} z^{2\beta}}{r^N} \\ = \sum \frac{x^{2\alpha} y^{2\gamma} z^{2\beta}}{r^N} = \sum \frac{x^{2\beta} y^{2\alpha} z^{2\gamma}}{r^N} = \sum \frac{x^{2\gamma} y^{2\beta} z^{2\alpha}}{r^N}. \end{array} \right.$$

§ 5. Electricische Kräfte, welche bei der Deformation specieller Molecularsysteme entstehen.

In den allgemeinen Ausdrücken der Gleichungen (3) und (4) substituiren wir im Folgenden die Werthe, welche sich in § 3 für die von den verschiedenen Polsystemen ausgeübten Kraftcomponenten und ihre Differentialquotienten ergeben haben. Wir lassen dabei gleichzeitig die Vereinfachungen eintreten, welche durch die Symmetriebedingungen der Systeme bedingt sind.

1. Molecüle mit einaxigem Polsystem.

Wir lassen die z -Axe des Coordinatensystems mit der Richtung der electricischen Axe zusammenfallen; in den Gleichungen (4) ist dann $A = B = 0$. Substituiren wir die hierdurch vereinfachten Werthe der Kräfte und ihrer Differentialquotienten in den Gleichungen (3) und (3'), so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 (16) \quad \left\{ \begin{aligned}
 \Xi &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} - 15 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1^2}{r_1^7} a_{23} \\
 &+ 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} \\
 &+ 3 \Gamma \Sigma \left(\frac{x_1^2 + x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 x_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} + 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\
 Z &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\
 &+ 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6 \Gamma \Sigma \frac{y_1 x_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} \\
 &+ 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 x_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{31} + 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\
 \Xi' &= -3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} l - \Gamma \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m \\
 Z' &= 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1 x_1}{r_1^5} l - 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 x_1}{r_1^5} m.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Der Werth von H folgt aus dem für Ξ , wenn man vertauscht x mit y , a_{11} mit a_{22} , a_{13} mit a_{23} ; der Werth von H' aus dem für Ξ' , wenn man vertauscht x mit y und $-l$ mit m .

Bei dem *triklinen System* finden die vorhergehenden Formeln unverändert Anwendung, da die bloße Existenz eines Symmetriecentrums keine Vereinfachung in den Werthen der nur gerade Functionen von x, y, z enthaltenden Molecularsummen bedingt.

Ist in dem *monoklinen System* die z -Axe eine zweizählige polare Symmetrieaxe, so verschwinden alle mit ungeraden Producten $x^\alpha y^\beta$ behafteten Summen, gleichzeitig sind durch die zur z -Axe senkrechte Symmetrieebene ungerade Potenzen von z ausgeschlossen. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
 (17) \quad \left\{ \begin{aligned}
 \Xi &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} + 3 \Gamma \Sigma \left(\frac{x_1^2 + x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 x_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} \\
 Z &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\
 &+ 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\
 \Xi' &= -3 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} l - \Gamma \Sigma \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m \\
 Z' &= 0.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Die Werthe von H und H' ergeben sich ebenso wie oben. Es entsprechen diese Formeln der *hemimorphen Gruppe* des

monoklinen Systems. Die *hemiëdrische Gruppe* ist dadurch charakterisirt, dass eine zu der *z-Axe* senkrechte Symmetrieebene (E_z) existirt. Wir legen dementsprechend die elektrischen Axen der Molecüle parallel der *x-Axe* des Coordinatensystems und setzen in den Gleichungen (4) $B = \Gamma = 0$. Substituiren wir die vereinfachten Werthe der Kräfte und ihrer Differentialquotienten in den Gleichungen 3 und 3', so ergibt sich:

$$(18) \quad \begin{cases} \Xi = 3A \sum \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3A \sum \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ \quad + 3A \sum \frac{z_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6A \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{12} \\ H = 3A \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3A \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ \quad - 15A \sum \frac{x_1 y_1 z_1^2}{r_1^7} a_{33} + 3A \sum \left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 y_1^2}{r_1^7} \right) a_{12} \\ Z = 3A \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) a_{23} + 3A \sum \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} \\ \Xi' = 3A \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} n, \quad H' = -A \sum \frac{1}{r_1^5} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right) n \\ \quad Z' = A \sum \frac{1}{r_1^5} \left(1 - 3 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) m. \end{cases}$$

Im Falle des *rhombischen Systems*, in welchem die Coordinatenebenen Symmetrieebenen des Raumgitters sind, reduciren sich die Gleichungen (16) und (17) auf:

$$(19) \quad \begin{cases} \Xi = 3\Gamma \sum \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) a_{31} \\ Z = 3\Gamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3\Gamma \sum \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) a_{22} \\ \quad + 3\Gamma \sum \frac{z_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} \\ \Xi' = -\Gamma \sum \frac{1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) m \quad Z = 0. \end{cases}$$

Die Werthe von H und H' ergeben sich durch Vertauschung von x_1 mit y_1 , a_{31} mit a_{23} und $-m$ mit l .

Für das *quadratische System* gelten dieselben Formeln, nur sind hier die Axen x und y einander gleichwerthig und daher die Coefficienten von a_{11} und a_{22} , a_{31} und a_{23} , $-m$ und l einander gleich.

Die Formeln (19) gelten auch für das *hexagonale System*, unter der Voraussetzung, dass die *z*-Axe eine sechszählige Symmetrieaxe ist. Aus den Symmetrieeigenschaften des Systems folgt wieder die Gleichheit der Coefficienten von a_{11} und a_{22} , a_{31} und a_{23} , $-m$ und l .

2. Molecüle mit tetraëdrischem Polsystem.

Wir betrachten zuerst ein dem *rhombischen System* angehörendes Molecülgitter; die Mittelpunkte der Molecüle bilden ein aus rechtwinkligen Parallelepipeden bestehendes Raumgitter; die Kanten sind parallel den Axen des Coordinatensystems.

Benutzen wir das tetraëdrische Polsystem in seiner *ersten Hauptlage*, so erhalten wir aus der Verbindung der Gleichungen (7) und (3)

$$(20) \quad \begin{cases} \Xi = \Delta \Sigma \left(6 \frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{y_1^4 + z_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} \right) a_{23} \\ \Xi = -\Delta \Sigma \left(6 \frac{y_1^2 - z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{y_1^4 - z_1^4}{r_1^9} \right) l \end{cases}$$

Die vier übrigen Gleichungen ergeben sich durch cyklische Vertauschung von $x_1, y_1, z_1, a_{12}, a_{23}, a_{31}, l, m, n$.

Im quadratischen System sind die Axen x und y einander gleichwerthig; die Coefficienten von a_{23} und a_{31} , von l und $-m$ werden einander gleich; Z verschwindet. Im regulären System sind die Coefficienten von a_{23}, a_{31} und a_{11} gleich; Ξ, H', Z' verschwinden.

Nehmen wir das tetraëdrische Polsystem in seiner *zweiten Hauptlage*, so geben die Gleichungen (8) in Verbindung mit 3.

$$(21) \quad \begin{cases} \Xi = \Delta \Sigma \left\{ -\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^7} + \frac{7(7x_1^2 - y_1^2)z_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 18 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \right\} a_{31} \\ Z = \Delta \Sigma \left\{ -\frac{x_1^2}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \right\} a_{11} \\ \quad + \Delta \Sigma \left\{ \frac{y_1^2}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) - \frac{7}{2} \frac{y_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \right\} a_{23} \\ \quad + 21 \Delta \Sigma \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^2} \left(1 - 3 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) z_1^2 a_{33} \\ \Xi' = \Delta \Sigma \left\{ -\frac{2x_1^2 - y_1^2 - z_1^2}{r_1^2} - \frac{7}{2} \frac{(x_1^2 + y_1^2)z_1^2}{r_1^9} + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \right\} m \\ Z = 0. \end{cases}$$

Die Werthe von H und H' ergeben sich durch Vertauschung von x_1 mit y_1 , a_{31} und $-a_{23}$, l und m .

Im *quadratischen System* werden die Coefficienten von a_{31} und a_{23} , ebenso die von a_{11} und a_{22} einander entgegengesetzt gleich, die Coefficienten von m und l identisch.

4. Molecüle mit ditetragonalem Polsystem.

Da die z Axe für das ditetragonale Polsystem eine vierzählige Symmetrieaxe ist, so tritt dasselbe zuerst in dem quadratischen System auf. Die Gleichungen 3 geben in Verbindung mit 9

$$(22) \quad \begin{cases} \Xi = \theta \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) a_{23} \\ Z = 0 \\ \Xi' = -\theta \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right) l. \end{cases}$$

H ergibt sich aus Ξ durch Vertauschung von a_{23} mit $-a_{31}$, H' und Z' aus Ξ' durch Vertauschung von l mit m und mit $-2n$.

4. Molecüle mit trigonalem Polsystem.

Aus der Anordnung des trigonalen Polsystems folgt, dass es in seinen beiden Hauptlagen nur in Krystallen des *hexagonalen Systems* auftreten kann und zwar in solchen Gruppen, welche eine mit der z Axe zusammenfallende dreizählige Symmetrieaxe besitzen.

I. Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Die Gleichungen 5 geben in Verbindung mit 3 und mit Rücksicht auf die in den Gleichungen 10, 11, 12 ausgesprochenen Symmetrieeigenschaften des hexagonalen Systems:

$$(23) \quad \begin{cases} \Xi = E \cdot \sum \left\{ -6 \frac{x_1^3}{r_1^7} + 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} (a_{11} - a_{22}) \\ H = 2E \cdot \sum \left\{ 6 \frac{x_1^3}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} a_{12} \\ Z = Z' = \Xi' = H' = 0. \end{cases}$$

II. Hauptlage des trigonalen Polsystems.

Es ergibt sich ebenso:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Xi = 2 E \Sigma \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3 x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} a_{12} \\ H = E \Sigma \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3 x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} (a_{11} - a_{23}). \end{array} \right.$$

§. 5. Molecüle mit dihexagonalem Polsystem.

Die z Axe ist eine sechszählige Symmetrieaxe. Die Gleichungen 6 geben in Verbindung mit 3 und mit Rücksicht auf die in 11, 12 und 13 ausgesprochenen Symmetrieeigenschaften:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Xi = -24 H \cdot \Sigma \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{x_1^2}{r_1^3} \right) a_{23} \\ \Xi' = 24 H \Sigma \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{x_1^2}{r_1^3} \right) l. \end{array} \right.$$

H ergibt sich durch Vertauschung von $-a_{23}$ mit a_{31} , H' und Z' durch Vertauschung von l mit m und $-2n$. Z ist gleich Null.

Beziehungen zwischen den Drehungen l , m , n und den Constanten a_{ik} der Deformation.¹⁾

Im triklinen System sind l , m , n lineare Functionen sämtlicher Deformationsconstanten.

Im monoklinen System finden, vorausgesetzt, dass die Symmetrieebene zur z Axe senkrecht steht, die Beziehungen statt:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} l = \lambda_1 a_{31} + \lambda_2 a_{32} \\ m = \mu_1 a_{31} + \mu_2 a_{32} \\ n = \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{23} + \nu_3 a_{33} + \nu_4 a_{12}. \end{array} \right.$$

Im rhombischen System wird:

$$(27) \quad l = \lambda a_{23}, \quad m = \mu a_{31}, \quad n = \nu a_{12}.$$

Im quadratischen und hexagonalen:

$$(28) \quad l = \kappa a_{23}, \quad m = -\kappa a_{31}, \quad n = 0.$$

Im regulären System ist:

$$l = m = n = 0.$$

1) Voigt, Theoretische Studien über die Elasticitätsverhältnisse der Krystalle. Abh. d. K. G. d. Wiss. z. Goettingen. 1887. p. 35-39.

§. 6. Die piëzoelectrischen Momente.

Die Componenten der ganzen Kraft, welche durch Deformation eines Krystalls in der Mitte eines Molecüls erzeugt wird, sind gegeben durch $\Xi + \Xi'$, $H + H'$, $Z + Z'$; die Componenten des inducirten electrischen Momentes erhalten wir durch Multiplication mit einer von der Natur des Krystalles abhängenden Constanten. Da aber in den für die Componenten der Kraft gegebenen Ausdrücken Factoren von analogem Charakter schon enthalten sind, so können wir jene Constanten gleich Eins, die inducirten electrischen Momente unmittelbar gleich $\Xi + \Xi'$, $H + H'$, $Z + Z'$ setzen. In den einzelnen Krystallsystemen und ihren Symmetriegruppen ergeben sich dann für die Componenten a , b , c des piëzoelectrischen Momentes die folgenden Formeln.

I. Triclines System.

1. Hemiëdrische Gruppe.

Die Gleichungen 16 geben.

$$a = \varepsilon_{11} a_{11} + \varepsilon_{12} a_{22} + \varepsilon_{13} a_{33} + 2 \varepsilon_{14} a_{23} + 2 \varepsilon_{15} a_{31} + 2 \varepsilon_{16} a_{12}$$

$$b = \varepsilon_{21} a_{11} + \varepsilon_{22} a_{22} + \varepsilon_{23} a_{33} + 2 \varepsilon_{24} a_{23} + 2 \varepsilon_{25} a_{31} + 2 \varepsilon_{26} a_{12}$$

$$c = \varepsilon_{31} a_{11} + \varepsilon_{32} a_{22} + \varepsilon_{33} a_{33} + 2 \varepsilon_{34} a_{23} + 2 \varepsilon_{35} a_{31} + 2 \varepsilon_{36} a_{12}.$$

Die Coëfficienten ε drücken sich durch die Molecularsummen der Gleichungen 16 und die Coëfficienten der für l , m , n bestehenden linearen Relationen aus.

II. Monoclines System.

2. Hemimorphe Gruppe.

Die zu benützenden Gleichungen sind 17 und 26. Setzen wir:

$$2 \varepsilon_{14} = \Gamma \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) - 3 \lambda_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} - \frac{\mu_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$2 \varepsilon_{15} = \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) - 3 \lambda_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} - \frac{\mu_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$2 \varepsilon_{24} = \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) + 3 \mu_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} + \frac{\lambda_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$2 \varepsilon_{25} = \Gamma \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + 3 \mu_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} + \frac{\lambda_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\varepsilon_{31} = 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^3}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right), \varepsilon_{32} = 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^3}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\varepsilon_{33} = 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^3}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right), 2 \varepsilon_{36} = 6 \Gamma \Sigma \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

so wird:

$$a = 2 \varepsilon_{14} a_{23} + 2 \varepsilon_{15} a_{31}, \quad b = 2 \varepsilon_{24} a_{23} + 2 \varepsilon_{25} a_{31}$$

$$c = \varepsilon_{31} a_{11} + \varepsilon_{32} a_{22} + \varepsilon_{33} a_{33} + 2 \varepsilon_{36} a_{12}$$

3. Hemiedrische Gruppe.

Wir setzen:

$$\varepsilon_{11} = 3 A \Sigma \frac{x_1^3}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \nu_1 \frac{x_1 y_1}{r_1^5}$$

$$\varepsilon_{12} = 3 A \Sigma \frac{y_1^3}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \nu_2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5}$$

$$\varepsilon_{13} = 3 A \Sigma \frac{x_1^3}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \nu_3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5}$$

$$2 \varepsilon_{16} = 3 A \Sigma 2 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(2 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \nu_4 \frac{x_1 y_1}{r_1^5}$$

$$\varepsilon_{21} = A \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) - \frac{\nu_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\varepsilon_{22} = A \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right) - \frac{\nu_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\varepsilon_{23} = -A \Sigma 15 \frac{x_1 y_1 x_1^2}{r_1^7} + \frac{\nu_3}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$2 \varepsilon_{26} = A \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + y_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^3 y_1^2}{r_1^7} \right) - \frac{\nu_4}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{y_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$2 \varepsilon_{34} = A \Sigma 3 \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{\mu_2}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$2 \varepsilon_{35} = A \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + x_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^3 x_1^2}{r_1^7} \right) + \frac{\mu_1}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

und erhalten:

$$a = \varepsilon_{11} a_{11} + \varepsilon_{12} a_{22} + \varepsilon_{13} a_{33} + 2 \varepsilon_{16} a_{12}$$

$$b = \varepsilon_{21} a_{11} + \varepsilon_{22} a_{22} + \varepsilon_{23} a_{33} + 2 \varepsilon_{26} a_{22}$$

$$c = 2 \varepsilon_{34} a_{23} + 2 \varepsilon_{35} a_{31}$$

III. Rhombisches System.

4. Hemimorphe Gruppe.

Einaxiges Polsystem mit dem Momente Γ ; Gleichungen (19) und (27). Wir setzen:

$$\begin{aligned} 2\epsilon_{16} &= \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) - \frac{\mu}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ 2\epsilon_{24} &= \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) + \frac{\lambda}{r_1^3} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) \\ 2\epsilon_{31} &= 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right), \quad 2\epsilon_{32} = 3 \Gamma \Sigma \frac{y_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \\ \epsilon_{33} &= 3 \Gamma \Sigma \frac{z_1^2}{r_1^5} \left(3 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \end{aligned}$$

und erhalten:

$$a = 2\epsilon_{15} a_{51}, \quad b = 2\epsilon_{24} a_{23}, \quad c = \epsilon_{31} a_{11} + \epsilon_{32} a_{22} + \epsilon_{33} a_{33}$$

5. Hemiedrische Gruppe.

Tetraëdrisches Polsystem in der ersten Hauptlage. Wir setzen:

$$2\epsilon_{14} = \Delta \Sigma \left\{ \begin{aligned} &6 \frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{y_1^4 + z_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} \\ &- 6 \lambda \frac{y_1^2 - z_1^2}{r_1^7} + 7 \lambda \frac{y_1^4 - z_1^4}{r_1^9} \end{aligned} \right\}$$

Die Werthe von $2\epsilon_{25}$ und $2\epsilon_{36}$ ergeben sich durch cykliche Vertauschung von x_1, y_1, z_1 und λ, μ, ν . Es ergibt sich:

$$a = 2\epsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{25} a_{31}, \quad c = 2\epsilon_{36} a_{12}.$$

Bei dem quadratischen und ebenso nachher bei dem hexagonalen System reichen wir nicht aus mit den einfachen Polsystemen, deren Wirkungen in § 5 untersucht worden sind; bei gewissen Gruppen vermögen wir den Symmetriebedingungen nur durch Combination der einfachen Systeme zu entsprechen. Es ist daher zweckmässig, für die letzteren Symbole einzuführen; wir wählen dazu die in den Potentialen auftretenden Constanten und verstehen daher unter

Γ das einaxige Polsystem mit der Axe parallel der z -Axe

A_I das tetraëdrische Polsystem in der ersten Hauptlage

A_{II} das tetraëdrische Polsystem in der zweiten Hauptlage

Θ das ditetragonale Polsystem.

E_I das trigonale Polsystem in der ersten Hauptlage

E_{II} das trigonale Polsystem in der zweiten Hauptlage

H dihexagonale Polsystem.

IV. Quadratisches System.

6. Hemimorph-hemiëdrische Gruppe. Polsystem Γ .

Gleichungen (19) und (28). Wir setzen:

$$2\epsilon_{15} = \Gamma \Sigma 3 \left(\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^6} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) + \kappa \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\epsilon_{31} = 3 \Gamma \Sigma \frac{x_1^2}{r_1^6} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right), \quad \epsilon_{33} = 3 \Gamma \Sigma \frac{z_1^2}{r_1^6} \left(1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right)$$

und erhalten:

$$a = 2\epsilon_{15} a_{31}, \quad b = 2\epsilon_{15} a_{23}, \quad c = \epsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33} a_{33}.$$

7. Sphenoidisch-Hemiëdrische Gruppe. Polsystem A_1 .

Gleichungen (20) und (28). Wir haben:

$$2\epsilon_{14} = \Delta \Sigma 6 \frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4 + z_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} - \kappa \left(6 \frac{x_1^2 - z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4 - z_1^4}{r_1^9} \right)$$

$$2\epsilon_{36} = 2 \Delta \Sigma 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{z_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}}$$

und

$$a = 2\epsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{14} a_{31}, \quad c = 2\epsilon_{36} a_{12}.$$

8. Trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe. Polsystem Θ .

Gleichungen (22) und (28). Wir setzen:

$$2\epsilon'_{14} = \Theta \cdot \Sigma \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) (1 - \kappa)$$

und erhalten:

$$a = 2\epsilon'_{14} a_{23}, \quad b = -2\epsilon'_{14} a_{31}, \quad c = 0.$$

9. Hemimorph-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme Γ und Θ .

$$a = 2\epsilon_{15} a_{31} + 2\epsilon'_{14} a_{23}, \quad b = 2\epsilon_{15} a_{23} - 2\epsilon'_{14} a_{31},$$

$$c = \epsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \epsilon_{33} a_{33}.$$

10. Sphenoidisch-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme A_1 und A_{II} .

Gleichungen (20), (21) und (28). Wir setzen:

$$2\epsilon'_{15} = \Delta \Sigma - \frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^7} + 21 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^9} + \kappa \left(\frac{x_1^2 - z_1^2}{r_1^7} + 7 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^9} \right)$$

$$+ \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - \kappa - 18 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\epsilon'_{31} = \Delta \Sigma - \frac{x_1^2}{r_1^7} \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^9} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right)$$

und erhalten:

$$a = 2\varepsilon_{14}a_{23} + 2\varepsilon'_{15}a_{31}, \quad b = 2\varepsilon_{14}a_{31} - 2\varepsilon'_{15}a_{23}, \\ c = \varepsilon'_{31}(a_{11} - a_{22}) + 2\varepsilon_{36}a_{12}.$$

Die Werthe von ε_{14} und ε_{36} sind dieselben wie in der Gruppe 7.

V. Hexagonales System.

11. Hemimorph-hemiëdrische Gruppe. Polsystem I.

Die Gleichungen sind dieselben wie in Gruppe 6.

$$a = 2\varepsilon_{16}a_{31}, \quad b = 2\varepsilon_{16}a_{23}, \quad c = \varepsilon_{31}(a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33}a_{33}.$$

12. Sphenoidisch-hemiëdrische Gruppe. Polsystem E_I .

Gleichungen (23). Wir setzen:

$$\varepsilon_{11} = E \Sigma - 6 \frac{x_1^3}{r_1^7} + 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}}$$

und erhalten:

$$a = \varepsilon_{11}(a_{11} - a_{22}), \quad b = -2\varepsilon_{11}a_{12}, \quad c = 0.$$

13. Trapezoëdrisch-hemiëdrische Gruppe. Polsystem H.

Gleichungen (25) und (28).

$$\varepsilon_{14} = -12H \Sigma \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^3 y_1^4}{r_1^{10}} \left(1 - \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) (1 - \alpha)$$

$$a = 2\varepsilon_{14}a_{23}, \quad b = -2\varepsilon_{14}a_{31}, \quad c = 0.$$

14. Zweite hemimorph-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme I und E_{II} .

Gleichungen (24).

$$-\varepsilon_{22} = E \Sigma 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}}$$

$$a = 2\varepsilon_{15}a_{31} - 2\varepsilon_{22}a_{12}, \quad b = 2\varepsilon_{15}a_{23} - \varepsilon_{22}(a_{11} - a_{22}),$$

$$c = \varepsilon_{31}(a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33}a_{33}.$$

Die Werthe von ε_{15} , ε_{31} und ε_{33} sind dieselben wie in Gruppe 6.

15. Sphenoidisch-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme E_I und E_{II} .

$$a = \varepsilon_{11}(a_{11} - a_{22}) - 2\varepsilon_{22}a_{12}, \quad b = 2\varepsilon_{11}a_{12} - \varepsilon_{22}(a_{11} - a_{22}).$$

Die Werthe von ε_{11} und ε_{22} sind dieselben wie bei den Gruppen 12 und 14.

16. Erste hemimorph-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme
- I'
- und
- H
- .

Vereinigung der Formeln der 11. und 13. Gruppe:

$$a = 2\varepsilon_{15} a_{31} + 2\varepsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\varepsilon_{15} a_{23} - 2\varepsilon_{14} a_{31}, \\ c = \varepsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33} a_{33}.$$

17. Trapezoëdrisch-tetartoëdrische Gruppe. Polsysteme
- E_I
- und
- H
- .

Verbindung der Formeln der Gruppe 12 und 13:

$$a = \varepsilon_{11} (a_{11} - a_{22}) + 2\varepsilon_{14} a_{23}, \quad b = -2\varepsilon_{11} a_{12} - 2\varepsilon_{14} a_{31}.$$

18. Ogdoëdrische Gruppe. Polsysteme
- I
- ,
- E_I
- ,
- E_{II}
- ,
- H
- .

Addition der Formeln der Gruppen 15 und 16:

$$a = 2\varepsilon_{15} a_{31} + \varepsilon_{11} (a_{11} - a_{22}) - 2\varepsilon_{23} a_{12} + 2\varepsilon_{14} a_{23}, \\ b = 2\varepsilon_{15} a_{23} - 2\varepsilon_{11} a_{12} - \varepsilon_{23} (a_{11} - a_{22}) - 2\varepsilon_{14} a_{31}, \\ c = \varepsilon_{31} (a_{11} + a_{22}) + \varepsilon_{33} a_{33}.$$

VI. Reguläres System.

- 19 und 20. Tetraëdrisch-hemiëdrische Gruppe und tetartoëdrische Gruppe. Polsystem
- 4_I
- .

$$2\varepsilon_{14} = 2\Delta \sum 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} = 2\varepsilon_{30}, \\ a = 2\varepsilon_{14} a_{23}, \quad b = 2\varepsilon_{14} a_{31}, \quad c = 2\varepsilon_{14} a_{12}.$$

21. Plagiëdrisch-hemiëdrische Gruppe.

Wir entsprechen den Symmetrieverhältnissen, wenn wir das ditetragonale Polsystem in dreifacher Orientirung mit den Molecülen des Krystalls verbinden, so dass die vierzählige Symmetrieaxe der Reihe nach mit den Axen x , y , z zusammenfällt. Es ergibt sich, dass die electricischen Wirkungen bei dieser Combination sich wechselseitig zerstören, so dass keine piëzoelectricischen Wirkungen auftreten können.

Setzt man in den im Vorhergehenden gegebenen Formeln

$$a_{11} = x_x, \quad a_{22} = y_y, \quad a_{33} = z_z, \quad 2a_{23} = y_z, \quad 2a_{31} = z_x, \quad 2a_{12} = x_y,$$

so werden sie mit den von Voigt entwickelten identisch.

Wir haben die ganze Mannigfaltigkeit der den verschiedenen Gruppen entsprechenden Formeln aus der Annahme von nur fünf verschiedenen Systemen electricischer Pole entwickelt. Diese Polsysteme sind aber nur die einfachsten,

welche man zu diesem Zwecke construiren kann. Es liegt zum Beispiel nahe, zu fragen, was sich ergibt, wenn man das ditetragonale und dihexagonale Polsystem so benützt, dass die Ebenen $\xi\zeta$ und $\eta\zeta$ je zwei gegenüberliegende Polpaare enthalten. Die Formeln, zu denen man geführt wird, sind dieselben, welche sich schon bei der Benutzung eines einaxigen Polsystems ergeben. Auch von der Annahme, dass die zwischen zwei Polen wirkende Kraft dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportional sei, sind die Resultate im Wesentlichen unabhängig.

Göttingen, Januar 1893.

5. Zur Theorie der electrischen Schwingungen in Drähten; von A. Elsas.

Die Ergebnisse der Hertz'schen Untersuchungen über sehr schnelle electrische Schwingungen haben sich im Rahmen der Maxwell'schen Theorie der Electricität in so vollkommener Weise darstellen lassen, dass es fast scheint, als ob kein anderes theoretisches System noch Aussicht auf Erfolg habe, nachdem die fundamentalen Anschauungen Maxwell's in demselben Maasse eine experimentelle Bestätigung gefunden haben, wie sie uns befähigen, die neuen Entdeckungen theoretisch zu begreifen.

Nichtsdestoweniger dürfte es sich empfehlen, die älteren Theorien nicht ganz beiseite zu schieben, ehe der Versuch gemacht ist, mit ihrer Hülfe das erweiterte Gebiet der experimentell erforschten electrischen Erscheinungen zu durchmessen, sei es auch nur, um bei consequenter Anwendung der älteren Vorstellungen einen Punkt zu finden, über den man nicht hinauskommt, ohne neue Hypothesen zu ersinnen oder durch die Annahme der Maxwell'schen Fundamentalthypothesen das System zum Abschluss zu bringen.

Ich habe deshalb versucht, die electrischen Wellen in geradlinig ausgespannten Drähten theoretisch darzustellen im Anschluss an die klassische Abhandlung von Kirchhoff „Ueber die Bewegung der Electricität in Drähten“¹⁾, von deren Voraussetzungen ich nur soweit abgewichen bin, als es die grundlegende Arbeit der Helmholtz'schen Theorie der Electrodynamik „Ueber die Bewegungsgleichungen der Electricität für ruhende leitende Körper“²⁾ nothwendig gemacht hat. Die umfangreichen und sorgfältigen Untersuchungen von E. Cohn und F. Heerwagen³⁾ boten eine sehr willkommene Unterlage

1) G. Kirchhoff, Ges. Abhandlungen, p. 131.

2) H. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 537.

3) E. Cohn u. F. Heerwagen, Ueber die Periode sehr schneller electrischer Schwingungen. Wied. Ann. 43. p. 343. 1891.

für die Prüfung einiger Ergebnisse dieser Betrachtung, welche der Maxwell'schen Theorie in keinem Punkte widerspricht.

I. Theorie der Hertz'schen „primären“ Schwingung.

Wir setzen voraus, dass die „primäre“ Schwingung in einem geraden cylindrischen Drahte erregt werde, dessen Durchmesser gegen seine Länge als unendlich klein betrachtet werden darf, dass die Enden dieses Drahtes mit gleich grossen und gleichgestalteten ebenen Platten oder gleichen Kugeln von erheblicher Capacität verbunden sind, deren Mittelebenen mit der Drahtaxe in derselben Ebene des Raumes liegen, und dass der Draht in der Mitte seiner Länge durchschnitten wurde, um zwei kleine Kugeln aufzunehmen, die mit einem Inductorium verbunden sind, dessen Entladungen zwischen ihnen übergehen. Auch soll vorausgesetzt werden, dass in der Nähe dieses Drahtes keine anderen electrisch leitenden Körper vorhanden sind.

Unter diesen Voraussetzungen haben wir eine vollkommen symmetrische Anordnung. Die Endplatten haben in jedem Augenblick Ladungen von derselben Grösse und entgegengesetztem Vorzeichen, und die Stromstärke ist an beiden Enden des Drahtes die gleiche.

Die auf die Einheit der Electricitätsmenge bezogene electromotorische Kraft, die in einem Element ds des unendlich dünnen Drahtes nach derjenigen Richtung wirkt, in welcher die Entfernung s dieses Elementes von einem willkürlich gewählten Punkt des Drahtes wächst, ist

$$(1) \quad -\frac{\partial \varphi}{\partial s} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial W}{\partial t}$$

wenn wir mit φ das Potential der auf dem Draht befindlichen freien Electricität, mit W das Potential der Strömung im Draht in Bezug auf das betrachtete Element bezeichnen und c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes bedeutet.¹⁾

Das Potential φ der freien Electricität bestimmt sich nach dem Coulomb'schen electrostatischen Gesetz. Wir bezeichnen mit e die Menge der freien Electricität im Element ds , dividirt durch die Länge ds , und lassen e' die entsprechende Grösse

1) Wir bedienen uns des Gaussischen Maasssystems.

für ein anderes Element ds' bedeuten. Dann liefern diejenigen Theile des Drahtes, deren Entfernung r von dem Element ds unendlich gross ist im Vergleich zu ds und zum Durchmesser des Drahtes, den Beitrag

$$(2) \quad \varphi = \int \frac{e' ds'}{r}.$$

Um den Beitrag derjenigen Elemente, für welche die genannte Bedingung nicht erfüllt ist, zu finden, müssen wir die Vertheilung der Electricität innerhalb eines Querschnittes des Drahtes kennen. Wir denken uns einen Punkt eines Querschnittes auf ein Polarcoordinatensystem bezogen, dessen Anfangspunkt der Mittelpunkt des Querschnittes ist. Die Coordinaten s, ρ, ψ sollen denjenigen Punkt des Drahtes bezeichnen, in Beziehung auf den wir das Potential der freien Electricität suchen.

Wir machen die Annahme, dass sich, wie beim constanten Strom und beim electrischen Gleichgewicht, freie Electricität nur an der Oberfläche der Leiter befindet. Wenn wir noch α den Radius des Querschnittes nennen, so ist $e'/2\pi\alpha$ die Dichte der freien Electricität an der Oberfläche des Elementes ds' , und wenn wir unter x' die Entfernung $s' - s$, unter ψ' den Winkel zwischen dem nach einem Punkt der Drahtoberfläche gezogenen Radius und dem Radius, von welchem aus wir den Winkel ψ rechnen, verstehen und ε eine im Vergleich zum Radius α unendlich grosse Strecke bedeuten lassen, so liefert demnach der von der Integration in (2) ausgeschlossene Theil des Drahtes zum Potential φ den Beitrag:

$$(3) \quad \varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{e' dx'}{\sqrt{x'^2 + \alpha^2 + \rho^2 - 2\alpha\rho \cos(\psi' - \psi)}}.$$

Um die Integration nach x' ausführen zu können, nehmen wir an, dass die Function, welche e in seiner Abhängigkeit von der Zeit t und der Coordinate s darstellt, nach Art der Fourier'schen Reihen in eine unendliche Summe von Ausdrücken der Form $A \cos ns + B \sin ns$ entwickelt werden könne, wobei A und B als von s unabhängig gedacht werden. Es kann der Einfachheit halber die Betrachtung auf ein Glied der Reihe beschränkt werden.

Wir setzen also:

$$e_m = A \cos ns + B \sin ns$$

und entsprechend

$$(4) \quad e'_m = A \cos ns' + B \sin ns' = A' \cos nx' + B' \sin nx'.$$

Ferner machen wir:

$$\xi^2 = \alpha^2 + \varrho^2 - 2\alpha\varrho \cos(\psi' - \psi)$$

und bemerken, dass wir in dem Integral nach x' die Grenzen $-\varepsilon$ und $+\varepsilon$ mit den Enden des Drahtes zusammenfallen lassen können. Bei der Substitution $z = x'/\xi$ werden dann die Integrationsgrenzen $-\infty$ und $+\infty$ und man erhält:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(A' \cos \xi n z + B' \sin \xi n z) dz}{\sqrt{z^2 + 1}} = 2 A' \int_0^{\infty} \frac{\cos \xi n z dz}{\sqrt{z^2 + 1}}.$$

Aus der Gleichung (4) folgt aber

$$A' = A \cos ns + B \sin ns = e_m,$$

und was das Integral

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos \xi n z dz}{\sqrt{z^2 + 1}} = \int_1^{\infty} \frac{e^{-\xi n z} dz}{\sqrt{z^2 - 1}} \quad 1)$$

anbetrifft, so dürfen wir auf Grund der Beobachtungen, die wir theoretisch erklären wollen, die Annahme machen, dass $n\xi$ immer sehr klein ist, d. h. dass die Wellenlängen π/n der

1) Diese Gleichung lässt sich einfacher Weise aus der bekannten Laplace'schen Formel

$$\int_0^{\infty} d\eta \frac{x \cos a\eta}{x^2 + \eta^2} = \frac{\pi}{2} e^{-az} \quad (a > 0)$$

ableiten, indem man auf beiden Seiten mit $dz/\sqrt{z^2 - 1}$ multiplicirt und zwischen den Grenzen 1 und ∞ integrirt. In der Gleichung

$$\int_0^{\infty} d\eta \cos a\eta \int_1^{\infty} \frac{z dz}{(z^2 + \eta^2) \sqrt{z^2 - 1}} = \frac{\pi}{2} \int_1^{\infty} dz \frac{e^{-az}}{\sqrt{z^2 - 1}}$$

lässt sich das Integral nach z auf der linken Seite ausführen und ergibt

$$\frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + 1}}.$$

Schwingungen, in welche wir uns die electrische Bewegung im Draht zerlegt denken, immer sehr gross sind im Vergleich zur Dicke des Drahtes. Alsdann ist der Werth des Integrals

$$- \log \frac{n\xi}{2} + \Psi_0^1),$$

wo das Functionszeichen \log den natürlichen Logarithmus bedeutet und Ψ_0 die gewöhnlich so bezeichnete Gaussische Constante ($= -0,5772157$) ist.

Also wird

$$\varphi_m = -2e_m \left(\log \frac{n}{2} - \Psi_0 \right) - \frac{e_m}{\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \log \sqrt{a^2 + \rho^2 - 2a\rho \cos(\psi' - \psi)}.$$

Von dem noch auszuführenden Integral nach ψ' hat Kirchhoff²⁾ bewiesen, dass es von ψ unabhängig und gleich $2\pi \log a$ wird, so dass wir schliesslich erhalten:

$$\varphi_m = -2e_m \left(\log \frac{n a}{2} - \Psi_0 \right)$$

oder, wenn wir setzen:

$$(5) \quad \gamma = -2 \left(\log \frac{n a}{2} - \Psi_0 \right)$$

$$(6) \quad \varphi_m = \gamma e_m.$$

Um die Function W und die electromotorische Kraft der Induction zu berechnen, wollen wir das Gesetz der Induction in der Form annehmen, die ihm von F. E. Neumann gegeben wurde. Wir machen also die Annahme, dass die von einem Element ds' , in dem die Stromintensität i' sich ändert, in einem zweiten Element ds des Leiters inducirte electromotorische Kraft, bezogen auf die Einheit der Electricitätsmenge

$$= - \frac{1}{c^2} \frac{\partial i'}{\partial t} \frac{\cos(ds, ds') ds}{r}$$

ist, wo r die Länge der Verbindungslinie zwischen beiden Elementen bedeutet. Ueberdies sehen wir als experimentell bewiesen an, dass bei den Erscheinungen, die wir erklären wollen, die Strömung wesentlich an der Oberfläche des Drahtes stattfindet und in allen Punkten der Peripherie eines Querschnittes dieselbe ist. Unter diesen Voraussetzungen ist $i'/2\pi a$

1) G. Kirchhoff, Borchhardt's Journ. f. Math. 48. Heft 4.

2) G. Kirchhoff, Ges. Abhandlungen, p. 131.

die Stromdichtigkeit in ds' , und wir erhalten für den Beitrag des endlichen Drahtstückes 2ε in dessen Mitte ds liegt, zu der Function W einen Ausdruck, der ganz dem in (3) gegebenen für den Beitrag desselben Stückes zum electrostatischen Potential φ entspricht, also unter Beibehaltung der dort eingeführten Bezeichnungen:

$$(7) \quad W = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{i' dx'}{\sqrt{x'^2 + a^2 + q^2 - 2aq \cos(\psi' - \psi)}}.$$

Wir machen weiter die Voraussetzung, dass die Stromintensität i als Function von s in eine Reihe von Ausdrücken der Form

$$i_m = C_m \cos ns + D_m \sin ns$$

entwickelt werden kann, wo C und D von s unabhängig sind. Entsprechend ist

$$i'_m = C_m \cos ns' + D_m \sin ns'$$

und

$$i'_m = C'_m \cos nx' + D'_m \sin nx'.$$

Setzen wir letzteren Ausdruck für i' in (7) ein, so finden wir durch dieselben Schlussfolgerungen, welche uns von der Gleichung (3) zu (6) geführt haben, für W_n den Ausdruck:

$$(8) \quad W_n = \gamma i_m$$

in welchem γ dieselbe Grösse ist, wie in (5). Nur hat γ hier eine andere physikalische Bedeutung, als in (5). Es erscheint hier als der Selbstinductionscoefficient der Längeneinheit des Drahtes, während in (5) der reciproke Werth von γ als die Capacität der Längeneinheit betrachtet werden kann.

Zufolge der Gleichungen (6) und (8) wird der Ausdruck (1) für die electromotorische Kraft:

$$-\gamma \left(\frac{\partial e}{\partial s} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial i}{\partial t} \right),$$

wobei e und i die Summen aller e_m , respective i_m bedeuten können, vorausgesetzt, dass wir die Veränderlichkeit von γ mit n ausser Betracht lassen und es als eine constante Grösse behandeln dürfen, was sich indessen nicht stets als zulässig erweisen wird.

Wir wollen ferner annehmen, dass, wie bei stationären

Strömen, die Stromstärke der electromotorischen Kraft proportional ist. Dann erhalten wir die Differentialgleichung:

$$(9) \quad iw = -\gamma \left(\frac{\partial e}{\partial s} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial i}{\partial t} \right),$$

in welcher die Grösse w als der Widerstand der Längeneinheit des Drahtes aufgefasst werden kann, obwohl es nicht nothwendig ist, dass dieser Widerstand mit demjenigen für constante Ströme identisch ist.

Zu dieser Differentialgleichung (9) lässt sich eine zweite hinzufügen. Es bedeutet $i dt$ die Electricitätsmenge, welche in der Zeit dt durch den Querschnitt des Drahtes fliesst, dessen Entfernung vom Anfangspunkt der Messung s ist. Durch den Querschnitt bei $s + ds$ fliesst in derselben Zeit die Menge $(i + (\partial i / \partial s) ds) dt$. Wenn die Strömung in derjenigen Richtung erfolgt, in welcher s wächst, verliert das Element ds demnach die Electricitätsmenge $\partial i / \partial s \cdot ds \cdot dt$. Da aber die freie Electricität des Elementes $e ds$ ist, so haben wir:

$$(10) \quad \frac{\partial i}{\partial s} = - \frac{\partial e}{\partial t}.$$

Durch Differentiation von (9) nach s , von (10) nach t und Elimination der Differentialquotienten von i ergibt sich für e die partielle Differentialgleichung:

$$(11) \quad \frac{\partial^2 e}{\partial t^2} + \frac{w c^2}{\gamma} \frac{\partial e}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 e}{\partial s^2}.$$

Ebenso ergibt sich durch Differentiation von (9) nach t und von (10) nach s und Elimination der Differentialquotienten von e die partielle Differentialgleichung für i :

$$(12) \quad \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + \frac{w c^2}{\gamma} \frac{\partial i}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 i}{\partial s^2}.$$

Setzen wir noch:

$$(13) \quad \frac{w c^2}{\gamma} = 2h,$$

so stellen die Gleichungen:

$$(14) \quad \begin{cases} e_m = E_m e^{-ht} \frac{\sin ns}{\sin \frac{n}{2}} \cos t \sqrt{n^2 c^2 - h^2} \\ i_m = J_m e^{-ht} \frac{\cos ns}{\cos \frac{n}{2}} \sin (t \sqrt{n^2 c^2 - h^2} + \delta) \end{cases}$$

eine particuläre Lösung der Differentialgleichungen (11) und (12) dar, welche den Symmetriebedingungen genügt, dass für die Enden des Drahtes $s = \pm l/2$ jederzeit die Potentialfunction $\varphi_m = \gamma e_m$ entgegengesetzt gleiche Werthe besitzt und die Stromstärke i_m die gleiche ist. Die Längen s werden von der Mitte der Funkenstrecke aus gemessen, und es ist im Punkte $s = 0$ jederzeit $e_m = 0$ und i_m ein Maximum.

E_m und J_m sind die Amplituden von e_m und i_m an den Enden des Drahtes. Zur Bestimmung des Verhältnisses dieser beiden Grössen und des Bogens δ dient die Gleichung (10), derzufolge sein muss:

$$E_m \frac{\sqrt{n^2 c^2 - h^2}}{\sin n \frac{l}{2}} = -J_m \frac{n}{\cos n \frac{l}{2}} \cos \delta$$

$$E_m \frac{h}{\sin n \frac{l}{2}} = -J_m \frac{n}{\cos n \frac{l}{2}} \sin \delta,$$

woraus folgt:

$$(15) \quad \begin{cases} E_m c = -J_m \operatorname{tg} n \frac{l}{2} \\ \operatorname{tg} \delta = \frac{h}{\sqrt{n^2 c^2 - h^2}}. \end{cases}$$

Um die zulässigen Werthe von n und damit die Wellenlängen der möglichen Schwingungen zu bestimmen, bedürfen wir noch einer Bedingungsgleichung für die Enden des Drahtes.

Die Stromstärke im Endpunkte $s = l/2$ ist diejenige Electricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit aus dem Draht auf die Endplatte überfließt. Ebenso ist die Stromstärke im Endpunkte $s = -l/2$ diejenige Electricitätsmenge, welche der dort befindlichen Endplatte in der Zeiteinheit entzogen wird. Daher haben wir, wenn mit β die Capacität einer Endplatte bezeichnet wird und demnach $\beta \varphi_m$ die Ladung derselben ist:

$$\text{für } s = \frac{l}{2} \quad . \quad . \quad . \quad i = \beta \frac{\partial \varphi_m}{\partial t},$$

$$\text{für } s = -\frac{l}{2} \quad . \quad . \quad . \quad i = -\beta \frac{\partial \varphi_m}{\partial t}.$$

Nun ist φ_m hier zufolge (6) durch den Werth bestimmt, welchen die Grösse γe_m nach Gl. (14) an den Enden des Drahtes annimmt. Berücksichtigen wir dies und machen von

der für jeden Punkt des Drahtes geltenden Gleichung (10) Anwendung, so erhalten wir die beiden Bedingungsgleichungen:

$$(16) \quad \begin{cases} \text{für } s = \frac{l}{2} & \dots & i_m = -\beta \gamma \frac{\partial i_m}{\partial s}, \\ \text{für } s = -\frac{l}{2} & \dots & i_m = \beta \gamma \frac{\partial i_m}{\partial s}. \end{cases}$$

Der Ausdruck für i_m in (14) genügt beiden Bedingungen gleichzeitig, wenn:

$$1 = \beta \gamma n \operatorname{tg} n \frac{l}{2}$$

oder

$$(17) \quad \frac{l}{2 \beta \gamma} = \frac{n l}{2} \operatorname{tg} \frac{n l}{2}$$

ist. Setzen wir $n l / 2 = x_m$, so wird die Bestimmung der zulässigen Werthe von n auf die Auflösung der Gleichung:

$$(18) \quad x_m \operatorname{tg} x_m = \frac{l}{2 \beta \gamma} = a$$

zurückgeführt. Ist x_m die m te Wurzel dieser Gleichung, so ist der zugehörige Werth von n :

$$(19) \quad n = \frac{2 x_m}{l}.$$

Wir setzen $n = \pi / \lambda_m$; dann ist λ_m die (halbe) Wellenlänge der Schwingung. Es ist also:

$$(20) \quad \lambda_m = \frac{\pi}{2 x_m} l.$$

Für genügend kleine Werthe von a , also bei Drähten von geringer Länge, deren Enden mit erheblich grossen Capacitäten belastet sind, ist die kleinste Wurzel x_0 der Gleichung (18) näherungsweise $= \sqrt{a}$, da $\operatorname{tg} x_0 = x_0$ gesetzt werden darf. Dann aber ist nach (20):

$$(21) \quad \lambda_0 = \pi \sqrt{\frac{\beta \gamma l}{2}}.$$

Indessen ist der wahre Werth von $x_0 < \sqrt{a}$, also λ_0 grösser, als es sich nach der Näherungsformel berechnet. Ist beispielsweise $a = \frac{1}{4}$, so wird nach der Näherungsformel $x_0 = \frac{1}{2}$, während der wahre Werth nur sehr wenig von 0,48 abweicht. Die nach der Formel (21) berechnete Wellenlänge $\lambda_0 = \pi l$ ist demnach um 4 Proc. zu klein. Mit der Grösse von a wächst der

Fehler der angenäherten Berechnung schnell. Für $a = \pi/4$ ist der wahre Werth von $x_0 = \pi/4 = 0,7854$ (woraus $\lambda_0 = 2l$ folgt), während die Näherungsformel $x_0 = \sqrt{\pi/4} = 0,886$ ergiebt, also gar nicht mehr zulässig ist.

Wir wollen von unseren Formeln eine Anwendung machen und die Wellenlänge für einen Schwingungserreger berechnen, den Hr. Hertz in seiner ersten Arbeit über „Sehr schnelle electrische Schwingungen“¹⁾ benutzt hat. Dessen Länge war $l = 150$ cm, seine halbe Dicke $0,25$ cm, und er endigte in Kugeln von 15 cm Radius. Wir haben also $\beta = 15$ cm.²⁾ Die Grösse γ ist von der unbekannten Wellenlänge $\lambda_0 = \pi/n$ abhängig nach Gleichung (5), die wir in der Form:

$$\gamma = 2 \left(\log \frac{2\lambda}{\pi a} - 0,5772 \right) = 2 \left(\log \frac{2\lambda}{a} - 1,722 \right)$$

schreiben können. Da aber $\lambda_0 > l$ sein muss, weil x_0 nach (20) immer $< \pi/2$ ist, so zeigt diese Gleichung, dass $\gamma > 10,6$ sein wird. Die Annahme $\gamma = 10$ liefert aber schon für λ_0 den Werth $(\pi/2) \cdot l\sqrt{2} = 313$ cm nach der Näherungsformel. Demnach ist die wirkliche Wellenlänge noch grösser und es wird $\gamma > 12$. Wir können mit Hilfe dieses zweiten Werthes für γ eine neue Berechnung der Wellenlänge vornehmen, und so ein Annäherungsverfahren anwenden, welches schliesslich $\gamma = 12,7$ liefert.

Hiernach wird $\sqrt{l/2\beta\gamma} = 0,6274$ und der Bogen, dessen Tangente diese Grösse hat $= 0,5603$. Nehmen wir das arithmetische Mittel dieser beiden Zahlen für die Grösse x_0 der Gleichung (20), so erhalten wir:

$$\lambda_0 = \frac{\pi}{2 \cdot 0,5938} \cdot 150 = 397 \text{ cm.}$$

Es ist für die Berechnung der Wellenlängen gleichgültig, ob wir die electromotorische Kraft der Induction nach dem Neumann'schen, Maxwell'schen oder dem allgemeineren Helmholtz'schen Gesetz³⁾ bestimmen. Denn der Coefficient

1) H. Hertz, Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft, p. 32.

2) Die Anmerkung, die Hr. Hertz am Schlusse des Buches (l. c. p. 287) hierüber macht, ist mir nicht entgangen.

3) H. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 1. p. 537.

γ in den Bedingungsgleichungen (16), der in diese Berechnung eingeht, bedeutet nicht das Verhältniss der Function W zu i , sondern er ist hier gleich φ/e . Der Einfachheit der Darstellung wegen wurde das Neumann'sche Gesetz zu Grunde gelegt, für welches $W/i = \varphi/e$ wird. Das Inductionsgesetz von Helmholtz ergibt statt der Gleichung (8) eine andere:

$$(22) \quad W_m = \left(\gamma' + \frac{1-k}{2} \right) i_m = \gamma' i_m$$

und dementsprechend erhalten wir statt der Differentialgleichung (12) eine andere:

$$(23) \quad \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + \frac{w c^2}{\gamma'} \frac{\partial i}{\partial t} = c^2 \frac{\gamma}{\gamma'} \frac{\partial^2 i}{\partial s^2}.$$

Machen wir in dieser:

$$c^2 \frac{\gamma}{\gamma'} = c'^2,$$

so zeigt sich, dass sie von der Gleichung (12) nur darin verschieden ist, dass statt der Lichtgeschwindigkeit c die Geschwindigkeit c' gesetzt wird. Diese geht in die Berechnung der Wellenlängen nicht ein und ist im Allgemeinen nur um ein Geringes kleiner als c , wenn der Werth der unbekannten Constanten k des Helmholtz'schen Gesetzes zwischen 0 und 1 liegt und γ nicht sehr klein ist.

Die höheren Wurzeln x_m der Gleichung (18) nähern sich mit wachsendem Index m dem Werth $m\pi$, und die Wellenlängen sind nach Gleichung (20) also nahezu:

$$\lambda_m = \frac{l}{2m},$$

so lange $a = l/2\beta\gamma$ eine kleine Grösse bleibt. Indessen wird γ um so kleiner, je kleiner die Wellenlänge ist; a wächst demnach mit m gleichzeitig, und deshalb ist die Näherungsformel in den meisten Fällen unbrauchbar.

II. Erzwungene Schwingungen in einer offenen Strombahn.

Vor der einen ebenen Endplatte des Schwingungserregers sei eine andere Platte parallel aufgestellt und mit einem sehr langen Draht verbunden, der geradlinig und rechtwinkelig zum primären Draht ausgespannt ist und frei in der Luft endigt.

In dieser offenen Strombahn werden durch den Schwingungserreger electrische Oscillationen erzeugt, deren Periode

mit derjenigen des Erregers übereinstimmt.¹⁾ Die Schwingungen sind demnach „erzwungene“ in demselben Sinne, wie die Vibrationen eines elastischen Fadens, der an einer schweren Stimmgabel befestigt und geradlinig ausgespannt wird. Die Analogie ist überdies auch für die theoretische Betrachtung vollkommen, wenn man sich vorstellt, dass die Stimmgabel einer starken Dämpfung unterworfen ist, während der weiche Faden nur geringen Reibungswiderstand findet. Da aber in der Akustik das Problem der Melde'schen Fadenschwingungen unter der gegentheiligen Annahme einer ungedämpften primären Schwingung betrachtet wird, können wir nicht ohne Weiteres die Endgleichung abschreiben.²⁾

Den Ausdruck für die Stromstärke i am Anfangspunkt $s = 0$ der offenen Strombahn können wir auf die Form bringen:

$$(1) \quad i = C e^{-ht} \cos pt \dots \text{für } s = 0.$$

Die Periode der primären Schwingung bestimmt hier die Grösse p , und ebenso ist die Dämpfung h diejenige der primären Schwingung. Im Endpunkte des Drahtes ist:

$$(2) \quad i = 0 \dots \text{für } s = l,$$

während in jedem Punkte des Drahtes die Differentialgleichung:

$$(3) \quad \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + 2h' \frac{\partial i}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 i}{\partial s^2}$$

erfüllt werden muss.

Der Ausdruck:

$$i = C e^{(ip-h)t} \frac{e^{\mu \frac{l-s}{c}} - e^{-\mu \frac{l-s}{c}}}{e^{\mu \frac{l}{c}} - e^{-\mu \frac{l}{c}}}$$

genügt im Punkte $s = 0$ der Bedingung $i = C e^{(ip-h)t}$, für $s = l$ der Bedingung (2) und der Differentialgleichung (3), wenn man:

$$\mu^2 = (ip - h)^2 + 2h'(ip - h)$$

macht, oder für sehr kleine Werthe von h' :

$$\mu = ip - (h - h') = ip - \alpha$$

1) H. Hertz, Wied. Ann. **34**. p. 551. 1888; Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft, p. 120.

2) Vgl. Lord Rayleigh, die Theorie des Schalles; deutsch von Neesen, p. 209; A. Elsas, Wied. Ann. **23**. p. 173. 1884.

setzt. Der reelle Theil des Ausdrucks:

$$i = C e^{(ip-h)t} \frac{e^{-\frac{(ip-\kappa)(l-s)}{c}} - e^{\frac{(ip-\kappa)l-s}{c}}}{e^{-\frac{(ip-\kappa)l}{c}} - e^{\frac{(ip-\kappa)l}{c}}}$$

ist demnach die gesuchte Lösung, welche den Bedingungen (1) und (2) Genüge leistet.

Um den reellen Theil auszuschneiden, beachten wir, dass Zähler und Nenner auf die Form $R e^{-i\delta}$ gebracht werden kann. Wir setzen allgemein:

$$e^{-(ip-\kappa)x} - e^{(ip-\kappa)x} = R_x e^{-i\delta_x}.$$

Alsdann wird:

$$R_x^2 = \sin^2 p x \cdot (e^{\kappa x} + e^{-\kappa x}) + \cos^2 p x \cdot (e^{\kappa x} - e^{-\kappa x})$$

$$\text{oder} \quad R_x^2 = 4 \sin^2 p x + (e^{\kappa x} - e^{-\kappa x})^2,$$

$$\operatorname{tg} \delta_x = \frac{e^{\kappa x} + e^{-\kappa x}}{e^{\kappa x} - e^{-\kappa x}} \operatorname{tg} p x.$$

Ist demnach:

$$\kappa = h - k'$$

$$(4) \quad \operatorname{tg} \delta_{l-s} = \frac{e^{\frac{\kappa(l-s)}{c}} + e^{-\frac{\kappa(l-s)}{c}}}{e^{\frac{\kappa l-s}{c}} - e^{-\frac{\kappa l-s}{c}}} \operatorname{tg} p \frac{l-s}{c}$$

$$\operatorname{tg} \delta_l = \frac{e^{\frac{\kappa l}{c}} + e^{-\frac{\kappa l}{c}}}{e^{\frac{\kappa l}{c}} - e^{-\frac{\kappa l}{c}}} \operatorname{tg} p \frac{l}{c},$$

so erhalten wir die Lösung unseres Problems in der Gleichung:

$$(5) \quad i = C e^{-ht} \cos(pt + \delta_l - \delta_{l-s}) \sqrt{\frac{4 \sin^2 p \frac{l-s}{c} + \left(e^{\frac{\kappa(l-s)}{c}} - e^{-\frac{\kappa(l-s)}{c}}\right)^2}{4 \sin^2 p \frac{l}{c} + \left(e^{\frac{\kappa l}{c}} - e^{-\frac{\kappa l}{c}}\right)^2}}.$$

Diese zeigt, dass die Stromstärke in keinem Punkte des Drahtes Null wird, ausser im Endpunkte. Gleichwohl kann man diejenigen Punkte, in denen $\sin p(l-s)/c = 0$ und die Amplitude der Schwingung ein Minimum wird, als Knotenpunkte auffassen, und entsprechend ergibt sich die halbe Wellenlänge $\lambda = cT$, wenn man p durch die (halbe) Schwin-

gungsdauer T nach der Formel $p = \pi / T$ ausdrückt. Die Amplitude der Schwingung in den uneigentlichen Knotenpunkten wird um so grösser, je weiter diese vom freien Ende entfernt sind. Daher lassen sich die Knotenpunkte am leichtesten experimentell bestimmen, wenn man den Draht vom freien Ende aus absucht.

Indessen ist es für die experimentelle Untersuchung auch nothwendig, die Abhängigkeit der Amplitude von dem Verhältniss der Wellenlänge und der Gesamtlänge des Drahtes zu beachten.¹⁾ Denkt man sich die Länge l als unveränderlich, die Periode T der primären Schwingung als variabel, so wird der Nenner des Bruches unter dem Wurzelzeichen der Gleichung (5) am kleinsten, demnach die Amplitude am grössten, wenn l einem Vielfachen von cT gleich ist und $\sin pl/c$ verschwindet. Hingegen hat die Amplitude ihren kleinsten Werth, wenn l ein ungerades Vielfaches von $cT/2$ ist und $\sin pl/c$ demnach gleich 1 wird. Im ersten Falle ist der Anfangspunkt des Drahtes ein uneigentlicher Knotenpunkt, und die Amplitude in den Schwingungsbäuchen kann die Seinige vielmal übertreffen, wenn die Dämpfung α klein ist. Im letzteren Falle hat der Anfangspunkt eine grössere Amplitude, als jeder andere Punkt des Drahtes. Die Melde'schen Fadenschwingungen sind vortrefflich geeignet, alle diese Verhältnisse zur Anschauung zu bringen.

Stehende Wellen kommen merklich nicht zu Stande, wenn man den Draht, welcher in erzwungene Schwingungen versetzt werden soll, so lang macht, dass eine über denselben fortschreitende Welle durch die Dämpfung vernichtet wird, ehe sie das Ende erreicht.

Für die Theorie ist eine fortschreitende Schwingung charakterisirt durch die Differentialgleichung (3), die Bedingungsgleichung (1) und die Bedingung:

$$(6) \quad i = 0 \dots \text{für } s = \infty.$$

Als Lösung ergibt sich leicht (unter der Voraussetzung, dass K bedeutend kleiner als h ist):

1) Vgl. H. Hertz, Untersuchungen über die Ausbreitung der electrischen Kraft. Anmerkung 14. p. 289.

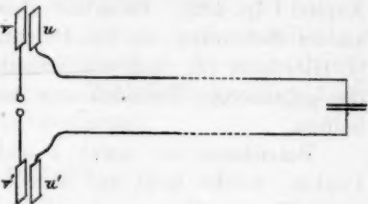
$$(7) \quad i = C e^{-h \left(t - \frac{s}{c} \right) + h' \frac{s}{c}} \cos p \left(t - \frac{s}{c} \right)$$

oder, wenn man die Schwingungsdauer und die Wellenlänge einführt:

$$(8) \quad i = C \cdot e^{-h \left(t - \frac{s}{c} \right) + h' \frac{s}{c}} \cos \pi \left(\frac{t}{T} - \frac{s}{\lambda} \right).$$

III. Die Lecher'sche Versuchsanordnung und die Beobachtungen von Cohn und Heerwagen.¹⁾

Vor den beiden ebenen Endplatten des bisher als Schwingungserreger bezeichneten Leiters seien gleich grosse und gleich gestaltete ebene Platten parallel aufgestellt und mit zwei einander parallel ausgespannten Drähten in der Weise verbunden, die die Figur veranschaulicht. Die Enden dieser Drähte seien mit rechtwinkliger Biegung zu einem Kohlrausch'schen Plattencondensator geführt. Die mit ihren Anfangspunkten verbundenen Platten sollen ferner in gleiche Entfernung von den gegenüberstehenden Platten gebracht werden, damit die ganze Anordnung eine symmetrische wird.



In diesem Falle werden, wie sich aus den Versuchsergebnissen von Cohn und Heerwagen mit Bestimmtheit schliessen lässt, nicht die Schwingungen des Erregers den parallelen Drähten aufgezwungen, sondern die durch das Inductorium veranlassten Schwingungen sind die Eigenschwingungen des ganzen, aus den drei Condensatoren und den verbindenden Drähten bestehenden geschlossenen Systems von Leitern.

Zur Vereinfachung der theoretischen Erörterungen können wir uns denken, dass die beiden Condensatoren vu und $v'u'$ im Stromkreise gegeneinander verschoben werden, bis die Platten v und v' zusammenfallen. Alsdann dürfen die Platten v und v'

1) J. Lecher, Wien. Sitzungsber. **99**. p. 340. 1890; Wied. Ann. **41**. p. 850. 1890. — E. Cohn und F. Heerwagen, Wied. Ann. **43**. p. 343. 1891. — Vgl. auch Salvioni, Rendiconti della R. Acad. dei Lincei, vol. I. 1^o Sem., fasc. 7. p. 206. 1892.

entfernt werden, und die Platten u und u' bilden dann einen Condensator, dessen Plattenentfernung doppelt so gross ist als vu resp. $v'u'$. Das vereinfachte System besteht dann aus zwei parallelen Drähten und zwei Plattencondensatoren an den Enden derselben.

Zufolge der symmetrischen Anordnung ist jederzeit in jedem Punkte des Drahtes die freie Electricität von derselben Dichte, aber von entgegengesetztem Vorzeichen, die Strömung von derselben Intensität, aber entgegengesetzter Richtung, wie in dem gegenüberliegenden Punkte auf der anderen Draht-hälfte.

Für die electromotorische Kraft, welche in einem beliebigen Punkte des Doppeldrahtes wirkt, erhalten wir einen Ausdruck von derselben Form, wie für den geraden einfachen Draht im Kapitel I (p. 492). Es erhält aber der Coefficient γ hier eine andere Bedeutung, da das Potential φ der freien Electricität [I, Gleichung (2)] und die Function W geändert wird durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden parallelen Draht-hälften.

Bezeichnen wir durch s und s' die Entfernung zweier Punkte, welche nicht auf derselben Draht-hälfte liegen, von den Anfangspunkten $s = 0$ und $s' = 0$, durch l die Länge einer Draht-hälfte und durch b den Abstand der parallelen Hälften von einander, so wird der Beitrag zu dem Potential φ , welcher von derjenigen Draht-hälfte herrührt, auf der das Element ds nicht liegt:

$$\int_0^l \frac{e' ds'}{\sqrt{(s' - s)^2 + b^2}}.$$

Wir setzen wieder, wie im ersten Capitel:

$$s' - s = x',$$

nehmen an, dass e durch eine Fourier'sche Reihe nach s entwickelt werden kann und beschränken die Betrachtung auf ein Glied dieser Reihe, für welches wir haben:

$$e_m = A \cos ns + B \sin ns.$$

Demgemäss ist im Element ds' auf der anderen Draht-hälfte:

$$e_m' = -(A \cos ns' + B \sin ns') = -(A' \cos nx' + B' \sin nx').$$

Das Integral wird durch diese Substitution:

$$-\int_{-s}^{s} \frac{(A' \cos nx' + B' \sin nx') dx'}{\sqrt{x'^2 + b^2}};$$

es ist nur dann in geschlossener Form darstellbar, wenn der Draht so lang ist, dass wir ihn durch zwei unendlich lange parallele Hälften ersetzt denken dürfen. Alsdann geht es über in:

$$-A' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos nx' dx'}{\sqrt{x'^2 + b^2}} = -2A' \int_1^{\infty} \frac{e^{-bnx}}{\sqrt{x^2 - 1}} dx$$

oder, für hinreichend kleine Werthe von bn in:

$$2A' \left(\log \frac{nb}{2} - \psi_0 \right).$$

Es ist aber $A' = A \cos ns + B \sin ns = e_m$; also erhalten wir, wenn wir nach den Gleichungen (5) und (6) des ersten Capitels den Beitrag, der von der anderen Drahthälfte herrührt, hinzufügen, für das Potential die Gleichung:

$$(1) \quad \varphi_m = 2e_m \log \frac{b}{\alpha}.$$

In derselben Weise ergibt sich:

$$(2) \quad W_m = 2i_m \log \frac{b}{\alpha}$$

und, wenn wir hier

$$(3) \quad \gamma = 2 \log \frac{b}{\alpha}$$

setzen, erhalten die Differentialgleichungen dieselbe Form, wie im ersten Capitel.

In jedem Punkte des Drahtes ist demnach eine Differentialgleichung:

$$(4) \quad \frac{\partial^2 i_m}{\partial t^2} + 2h \frac{\partial i_m}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 i_m}{\partial s^2}$$

zu erfüllen, worin

$$2h = \frac{wc^2}{\gamma}.$$

Dieser Differentialgleichung entspricht eine electrische Schwingung:

$$(5) \quad \begin{cases} i_m = e^{-ht} \cos \sqrt{n^2 c^2 - h^2} \cdot t (A_1 \cos ns + B_1 \sin ns) \\ \quad + e^{-ht} \sin \sqrt{n^2 c^2 - h^2} \cdot t (A_2 \cos ns + B_2 \sin ns). \end{cases}$$

Das Verhältniss zwischen den Constanten A_1 und B_1 , A_2 und B_2 , und die Constante n , von welcher Schwingungszahl und Wellenlänge abhängen, werden durch die Bedingungen bestimmt, denen an den Enden einer Drahhälfte entsprochen werden muss.

Es sei Q die Electricitätsmenge auf derjenigen Condensatorplatte, mit welcher das Drahtende $s = 0$ verbunden ist, φ das Potential der Platte, β die Capacität des Condensators. Dann ist die Stromstärke am Ende $s = 0$ gleich der Electricitätsmenge, welche der Platte in der Zeiteinheit entzogen wird, also

$$\text{für } s = 0 \dots i = -\frac{\partial Q}{\partial t}.$$

Ferner ist, da die gegenüberstehende Platte das Potential $-\varphi$ hat, Q durch die Potentialdifferenz 2φ und die Capacität β des Condensators bestimmt,

$$Q = 2\beta\varphi,$$

während

$$\varphi = \gamma e$$

ist, wenn e die Electricitätsmenge auf der Längeneinheit des Drahtes am Ende $s = 0$ bedeutet. Daher ist die Stromstärke in diesem Punkte:

$$i = -2\beta\gamma\frac{\partial e}{\partial t},$$

oder, da $-\partial e / \partial t = \partial i / \partial s$ ist,

$$(6) \quad \text{für } s = 0 \dots i = 2\beta\gamma\frac{\partial i}{\partial s}.$$

Im Punkte $s = l$ ist der Draht mit dem zweiten Condensator verbunden, dessen Capacität durch β_1 bezeichnet werden soll. Hier hat die Strömung die Richtung, in welcher s wächst, wenn die Ladung der Condensatorplatte vergrössert wird. Demnach ist hier $i = \partial Q_1 / \partial t$, und wir erhalten als Bedingungsgleichung:

$$(7) \quad \text{für } s = l \dots i = -2\beta_1\gamma\frac{\partial i}{\partial s}.$$

Der Gleichung (6) geschieht Genüge, wenn für beide Indices 1 und 2

$$A = 2\beta\gamma n B$$

gemacht wird. Wegen der Gleichung (7) muss ausserdem

$$A \cos nl + B \sin nl = 2\beta' \gamma n (A \sin nl - B \cos nl)$$

sein. Eliminirt man hieraus A und B , so ergibt sich eine Gleichung, welche die zulässigen Werthe von n bestimmt, nämlich

$$(8) \quad 2\beta \gamma n \cos nl + \sin nl = 2\beta' \gamma n (2\beta \gamma n \sin nl - \cos nl).$$

oder

$$(9) \quad \cotg nl = \frac{4\beta\beta'\gamma^2 n^2 - 1}{(\beta + \beta') 2\gamma n}.$$

Jeder Wurzel derselben entspricht eine gedämpfte einfach harmonische electrische Schwingung. Die Gleichung (5) für die Stromstärke lässt sich jetzt auf die Form bringen:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} i_m &= e^{-ht} (A_1 \cos \sqrt{n^2 c^2 - h^2} t + A_2 \sin \sqrt{n^2 c^2 - h^2} t) (\cos ns \\ &\quad + \frac{1}{2\beta\gamma n} \sin ns). \end{aligned} \right.$$

Wegen der Beziehungen $\partial i / \partial s = -\partial e / \partial t$ und $q = \gamma e$ lässt sich dann das Potential q_m im Punkte s darstellen durch eine Gleichung

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} q_m &= e^{-ht} (C_1 \cos \sqrt{n^2 c^2 - h^2} t + C_2 \sin \sqrt{n^2 c^2 - h^2} t) (\sin ns \\ &\quad - \frac{1}{2\beta\gamma n} \cos ns). \end{aligned} \right.$$

Demnach ist die Potentialdifferenz zwischen dem Punkte s und dem gegenüberliegenden Punkte auf der anderen Draht-hälfte proportional mit $2\beta\gamma n \sin ns - \cos ns$; sie wird Null nur zwischen gewissen Punkten, die als Knotenpunkte der Schwingung bezeichnet werden können, und deren Lage sich aus der Gleichung

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} 2\beta\gamma n \sin nz - \cos nz &= 0 \quad \text{oder} \\ \cotg nz &= 2\beta\gamma n \end{aligned} \right.$$

ergiebt, wenn wir in den Knotenpunkten $s = z$ setzen. Es ist zufolge der Anordnung des Leiterkreises nothwendig, dass auch die Gleichung

$$(13) \quad \cotg nz' = 2\beta'\gamma n$$

gilt, in welcher z' die Entfernung der Knotenpunkte vom anderen Condensator, dessen Capacität β' ist, bedeutet. Diese Gleichung ist theoretisch abzuleiten aus (8) und (12). Denn

wenn in die erste Gleichung (12) $z = l - z'$ gesetzt wird, erhält man zunächst

$$(2\beta\gamma n \sin nl - \cos nl) \cos nz' - (2\beta\gamma n \cos nl + \sin nl) \sin nz' = 0$$

und bei Berücksichtigung von (8):

$$\cos nz' - 2\beta'\gamma n \sin nz' = 0.$$

Wenn z und z' die Entfernungen *desselben* Knotenpunktes von den Drahtenden bedeuten, ist die Drahtlänge $l = z + z'$; versteht man dagegen unter z und z' die Entfernung des ersten Knotenpunktes vom Anfang des Drahtes und die Entfernung des letzten Knoten vom Ende, so ist $l = z + m\lambda_m + z'$. Setzt man diesen Werth für l in die Gleichung (9) ein, so werden die beiden Seiten derselben identisch gleich wegen der Gleichungen (12) und (13). Durch zwei der Gleichungen (9), (12) und (13) ist demnach die dritte bestimmt.

Wir wollen, wie es die Hrn. Cohn und Heerwagen gethan haben, die Lage der äussersten Knotenpunkte durch z und z' bezeichnen.

Alsdann ist zufolge der Gleichung (13), die wir auf den veränderlichen (Kohlrausch'schen) Condensator beziehen wollen, $z' = 0$, wenn die Capacität des Condensators durch Zusammenschieben der Platte unendlich gross gemacht wird. Am Drahtende entsteht dann also ein Knotenpunkt, und die Gleichung (9), welche die Abhängigkeit der Wellenlängen λ_m von der Drahtlänge l und den Constanten β und γ des Systems darstellt, ergiebt:

$$\cotg nl = 2\beta\gamma n$$

oder

$$(14) \quad \cotg \pi \frac{l}{\lambda_m} = \frac{2\beta\gamma\pi}{\lambda_m}.$$

Solange $2\beta\gamma\pi/\lambda_m$ eine kleine Zahl ist, folgt hieraus, dass $\pi l/\lambda_m$ wenig kleiner ist, als $\pi(2m+1)/2$, also λ_m wenig grösser, als $2l/(2m+1)$, womit zusammenhängt, dass zwei Wellenlängen verschiedener Schwingungen λ_m und λ_p sich näherungsweise zu einander verhalten wie die ungeraden Zahlen $2p+1$ und $2m+1$.

Die Tabelle I der Hrn. Cohn und Heerwagen (l. c. p. 351) enthält die Wellenlänge λ_1 bis λ_6 für ein System, in welchem $\beta = \text{ca. } 7 \text{ cm}$, $2\gamma = 18,42$ und $l = \text{ca. } 1160 \text{ cm}$ ist. Da hier

$2\beta\gamma\pi$ = etwa 405 cm ist und die Wellenlängen zwischen 845 und 189 cm variiren, erhält die rechte Seite der Gleichung (14) Werthe, die von etwa $\frac{1}{2}$ bis zu etwas mehr als 2 wachsen, und man kann demnach nicht mehr von der Näherungsformel $\lambda_m = 2l/(2m+1)$ Gebrauch machen. Die exacte Prüfung der Formel (14) wird erschwert durch den Umstand, dass die Capacität β nicht genau bestimmbar ist. Nach einer privaten Mittheilung hält Hr. Cohn ca. 7 cm für den wahrscheinlichsten Werth; es scheint jedoch, dass β etwas kleiner genommen werden muss, etwa gleich 6 cm, damit die Berechnung der Länge l aus der Gleichung (14) für alle Wellenlängen Werthe liefert, die sich möglichst wenig von einem Mittelwerthe entfernen. Da an den Enden die beiden Drahhälften weder parallel noch äquidistant verlaufen, darf man ferner nicht erwarten, dass der berechnete Mittelwerth für l' mit der gemessenen Drahtlänge genau übereinstimmt. Bei den Versuchen von Cohn und Heerwagen betrug die gemessene Drahtlänge von der Funkenstrecke bis zum Kohlrausch'schen Condensator ungefähr 1158 cm. Die nachfolgende Tabelle I zeigt, dass auch der berechnete Werth von l nahezu diese Grösse hat, wenn man $\beta = 6$ cm setzt, während für $\beta = 7$ cm l etwa 10 cm kleiner wird.

Tabelle I.

$2\beta\gamma\pi = 347$ cm		$2\beta\gamma\pi = 405$ cm	
$\lambda_1 = 845$ cm	$l = 1161,9$ cm	$\lambda_1 = 845$ cm	$l = 1147,3$ cm
$\lambda_2 = 500$ „	$l = 1153,5$ „	$\lambda_2 = 500$ „	$l = 1141,6$ „
$\lambda_3 = 354$ „	$l = 1151,6$ „	$\lambda_3 = 354$ „	$l = 1142,9$ „
$\lambda_4 = 274,5$ „	$l = 1156,5$ „	$\lambda_4 = 274,5$ „	$l = 1150,0$ „
$\lambda_5 = 223,1$ „	$l = 1156,1$ „	$\lambda_5 = 223,1$ „	$l = 1151,2$ „
$\lambda_6 = 189,1$ „	$l = 1165,0$ „	$\lambda_6 = 189,1$ „	$l = 1160,6$ „
Mittel $l = 1157,4$ cm		Mittel $l = 1148,7$ cm	

Wenn die Capacität des veränderlichen Condensators einen endlichen Werth hat, wird die Gleichung (9) am bequemsten geprüft, indem man mit Hülfe der Gleichungen (12) und (13) die Entfernungen z und z' des ersten Knotens vom Anfang und des letzten Knotens vom Ende des Drahtes berechnet und $l = z + m\lambda_m + z'$ macht.

Die Tabelle 2 enthält die auf diese Weise aus dem Beobachtungsmaterial der Tabelle II von Cohn und Heerwagen berechneten Werthe von l .

Tabelle 2.

$2\beta\gamma\pi = 2835 \text{ cm}$			
$2\beta\gamma\pi = 347 \text{ cm}$		$2\beta\gamma\pi = 405 \text{ cm}$	
$\lambda_1 = 796 \text{ cm}$	$l = 1159,1 \text{ cm}$	$\lambda_1 = 796 \text{ cm}$	$l = 1143,7 \text{ cm}$
$\lambda_2 = 488,5 \text{ „}$	$l = 1151,7 \text{ „}$	$\lambda_2 = 488,5 \text{ „}$	$l = 1139,9 \text{ „}$
$\lambda_3 = 350 \text{ „}$	$l = 1151,6 \text{ „}$	$\lambda_3 = 350 \text{ „}$	$l = 1143,0 \text{ „}$
$\lambda_4 = 271 \text{ „}$	$l = 1149,4 \text{ „}$	$\lambda_4 = 271 \text{ „}$	$l = 1143,1 \text{ „}$
$\lambda_5 = 222,1 \text{ „}$	$l = 1156,3 \text{ „}$	$\lambda_5 = 222,1 \text{ „}$	$l = 1151,5 \text{ „}$
$\lambda_6 = 188,5 \text{ „}$	$l = 1164,8 \text{ „}$	$\lambda_6 = 188,5 \text{ „}$	$l = 1160,3 \text{ „}$
Mittel $l = 1156,5 \text{ cm}$		Mittel $l = 1146,9 \text{ cm}$	

Auch an den anderen Tabellen der Arbeit von Cohn und Heerwagen findet die Gleichung (9) hinreichende Bewährung, was sich schon daraus ergibt, dass an dem ganzen grossen Beobachtungsmaterial die Gleichungen (12) und (13) verificirt werden konnten.

Wir dürfen daher unsere Untersuchung mit der Bemerkung schliessen, dass die elektrischen Schwingungen in Drähten sich vollständig und auf einfache Weise theoretisch darstellen lassen, ohne dass wir irgendwo mit beobachteten Thatsachen in Widerspruch gerathen oder gezwungen werden, die ältere Theorie durch die Maxwell'sche Hypothese zu erweitern. Damit soll natürlich nicht die Nothwendigkeit der Maxwell'schen Theorie allgemein bestritten oder bezweifelt werden. Wohl aber erscheint im Interesse des theoretischen Unterrichts der Nachweis nicht unerheblich, dass ein grosser Theil des von Hertz zugänglich gemachten Gebiets der schnellen electrischen Schwingungen unmittelbar von der älteren Theorie angegliedert werden kann.

Marburg, im April 1893.

6. *Zur Theorie des Lichtes und insbesondere der doppelten Brechung; von E. Ketteler.*

Die letzten Jahre haben auf dem Gebiete sowohl der mechanischen als der electrischen Lichttheorie eine grosse Reihe von Arbeiten gebracht, und es hat nach ihnen den Anschein, als ob die letztere selbst bei denjenigen Vertretern der mechanischen Auffassung, die früher ihren Standpunkt bezüglich der Erscheinungen der Dispersion wie Polarisation mit einer gewissen engherzigen Schroffheit zu wahren strebten, mehr und mehr an Boden gewinne. Da die heutige electromagnetische Theorie insbesondere die ältere Fresnel'sche und Neumann'sche Auffassung nicht mehr als zwei sich ausschliessende, sondern sich zu höherer Einheit zusammenfassende Systeme betrachtet, so ist damit die leidige Rivalität derselben beseitigt und mit dem Wegfall jeder Voreingenommenheit ein mehr unparteiischer Einblick in beide ermöglicht.

Den hier charakterisirten freieren Standpunkt hält unter anderen eine Arbeit ein, welche Hr. Drude unter dem bezeichnenden Titel: „Inwieweit genügen die bisherigen Lichttheorien den Anforderungen der praktischen Physik?“¹⁾ kürzlich hat erscheinen lassen und auf welche ich weiterhin zurückkomme.

Was übrigens seit etwa 1885 auf mechanischer Seite bezüglich der Theorie der absorbirenden Medien und des Lichtüberganges zwischen ihnen geleistet ist, erscheint wesentlich als eine Vervollständigung, bez. Anlehnung an die Arbeiten von Kirchhoff und Stokes. Man mag dieselbe in mathematischer Hinsicht als ein wohlgelungenes, formvollendetes Kunstwerk betrachten, in physikalischer Hinsicht ist dadurch für irgendwelche fassbare Erklärung auch nicht das mindeste erreicht worden. Die bezüglichen Formelsysteme sind nämlich dadurch gewonnen, dass man gewisse Constanten, welche für durchsichtige Medien reelle Grössen sind, auf die allgemeinere

1) Drude, Gött. Nachr. 1892, p. 366—411.

complexe Form gebracht hat, ohne indess zugleich im Stande zu sein, die so gewonnenen symbolischen Gleichungen derart umzuformen, dass dieselben ausschliesslich physikalisch zugängliche Werthe enthalten. Ich selber halte zwar eine derartige Verwendung complexer Grössen im Nothfalle durchaus für statthaft, bekenne mich aber nach üblen persönlichen Erfahrungen entschieden zu dem Grundsatz, dass eine Theorie, welche dieselben nicht im einzelnen zu interpretiren vermag, eine noch nicht vollkommene ist.

2. *Die Metallreflexion.* In meinen eigenen Arbeiten über den Lichtübergang zwischen absorbirenden Medien (sogenannte Metallreflexion und Metallrefraction)¹⁾ habe ich die Neumann'sche Theorie nur um deshalb beanstandet, weil ich dieselbe zu einer Erweiterung auf absorbirende Medien nicht für fähig hielt. Die bezüglichlichen Grenzgleichungen haben nämlich zunächst für isotrope Medien, wenn man zugleich die z -Axe mit dem Einfallslot zusammenfallen lässt, zufolge meines Buches p. 142, 158 und 159 die folgende Gestalt.

Nach Fresnel:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = \xi_2, \quad \eta_1 = \eta_2 \\ \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_1 = \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_2, \quad \left(\frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \right)_1 = \left(\frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \right)_2 \end{array} \right.$$

wo ξ , η , ζ die Componenten der Schwingungsausschläge des Aethers sind und die Indices 1, 2 sich auf das erste, bez. zweite Medium beziehen.

Nach Neumann dagegen:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_1 = \xi_2, \quad \eta_1 = \eta_2 \\ \omega_1^2 \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_1 = \omega_2^2 \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_2, \\ \omega_1^2 \left(\frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \right)_1 = \omega_2^2 \left(\frac{d\eta}{dz} - \frac{d\zeta}{dy} \right)_2 \end{array} \right.$$

und bedeuten hierin noch ω_1 , resp. ω_2 die bezüglichlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Beide Gleichungssysteme sind

1) E. Ketteler, Theoretische Optik, gegründet auf das Bessel-Sellmeier'sche Princip. Braunschweig 1885. — Dieselbe scheint Hrn. Drude, der dieselbe niemals citirt, sondern bei Erwähnung meiner Ansichten auf ältere Publicationen von mir zurückgreift, bisher fremd geblieben zu sein.

gültig für die Punkte von der Lage $x = y = z = 0$ (in durchsichtigen Medien auch für $z = 0$).

Obwohl die ersten Jahre lang von Hrn. Voigt als unmöglich bekämpft und die letzteren von demselben auf eine nur äusserlich verschiedene Form gebracht sind, so hat jetzt Hr. Drude beide Systeme auf p. 369 seiner Arbeit als Gleichungen (3') und (3) als thatsächlich gleich richtig anerkannt.

Die zu ihrer Integration dienenden Schwingungsausdrücke haben sämmtlich die Form (n bedeutet das Brechungsverhältniss):

$$\varrho = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - n \frac{ux + vy + wz}{\lambda} \right).$$

Handelt es sich nun weiter um die Ausdehnung vorstehender Uebergangsbedingungen auf absorbirende Medien, so begreift man sofort den wesentlichen Unterschied beider Systeme. Während nach Fresnel Schwingungsausdrücke mit den Componenten:

$$\xi = \mathfrak{A}_x e^{\frac{-2\pi}{\lambda} n(u'x + v'y + w'z)} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{v(ux + vy + wz)}{\lambda} - \psi_x \right) \dots$$

oder:

$$\xi = \mathfrak{A}_x (\cos \psi_x + \sqrt{-1} \sin \psi_x) \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{(v u + \sqrt{-1} x u')x + (v v + \sqrt{-1} x v')y + (v w + \sqrt{-1} x w')z}{\lambda} \right) \dots$$

genügen und in meiner Optik selbst in dieser Allgemeinheit (p. 266—272) in gegenseitiger Ergänzung zur Anwendung gekommen sind, bilden im Neumann'schen System die beiden Factoren ω_1^2 , ω_2^2 ein vorläufig unübersteigbares Hinderniss.

Nachdem Hr. Voigt sich anfangs bemüht, diese Schwierigkeit mittels gewisser Zusatzglieder, die er den Grenzgleichungen in ihrer hier aufgeführten Form hinzufügte, zu beseitigen, hat er sich schliesslich genöthigt gesehen, beide Factoren vorbehaltlich einer späteren Interpretation derselben complex zu setzen. Gewiss wird man daher Hrn. Drude zustimmen, wenn er p. 411 die Meinung äussert, dass man in der eigentlichen Optik „eher die Fresnel'schen als die Neumann'schen Formeln wählen werde“.

Ich habe in der That in meinem Buche die Theorie der Metallreflexion etc. auf p. 187—276 nicht bloss in völlig er-

schöpfender Weise durchführen, sondern auch die Totalreflexion an durchsichtigen Medien als einen gewissen eigenthümlichen Specialfall derselben dieser subsummiren können. Dabei mag noch ausdrücklich constatirt werden, dass an dem Gelingen dieser Aufgabe die neben den Grenzgleichungen völlig unentbehrliche Incompressibilitätsbedingung:

$$(3) \quad \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0$$

in der wesentlichsten Weise betheiligt ist.

Wenn übrigens Hr. Drude in Anm. 4 auf p. 382 seiner Arbeit hervorhebt, dass die Voigt'sche Theorie zu einer Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Formeln führe und er selber diese Uebereinstimmung¹⁾ bewiesen habe, so hat mich der von ihm geführte Beweis, dessen Hilfsmittel gewissermaassen von aussen her entlehnt sind, nur wenig befriedigt. Dabei ergeht sich derselbe befremdlicher Weise bezüglich des Urheberers der beiden Grundformeln der Metallreflexion:

$$(4) \quad v^2 - \kappa^2 = v_0^2 - \kappa_0^2, \quad v \kappa \cos r = v_0 \kappa_0,$$

unter v, κ Refractions- und Extinctionscoefficient bei beliebigem Brechungswinkel r und unter v_0, κ_0 dieselben Grössen für $r = 0$ verstanden, in unbestimmten Vermuthungen, während ich doch in meinem Buche p. 198 den Nachweis führe, dass ich selber diese Relationen zuerst 1875 aufgestellt, dass dieselben dann sofort von Hrn. Wernicke acceptirt und von letzterem unter Anlehnung an die v. Helmholtz'sche Arbeit über anomale Dispersion ihre erste Begründung gefunden haben. Cauchy hat dieselben nirgendwo gegeben, Eisenlohr hat sie nicht gekannt und Beer hat ganz abweichende Beziehungen für die richtigen gehalten.

3. *Die Krystallreflexion.* Wenden wir uns hiernach zu den Theorien der durchsichtigen doppelbrechenden Medien, so unterscheidet Hr. Drude (p. 397) dreierlei Erklärungssysteme, je nachdem man mit Neumann streng transversale Wellen in der Polarisationssebene oder mit Fresnel streng transversale Wellen senkrecht zur Polarisationssebene oder mit Briot, Boussinesq und Sarrau genähert transversale (quasitrans-

1) Drude, Wied. Ann. 35. p. 508. 1888.

versale) Wellen ebenfalls senkrecht zur Polarisationssebene annimmt.

Wenn nun aber Hr. Drude alle diese Systeme vom Standpunkte der praktischen Physik für gleichmässig zulässig erachtet, so glaube ich ihm doch bezüglich des dritten widersprechen zu müssen. Nach obiger Darstellung ist nämlich eine praktisch richtige Construction der Formeln der Metallreflexion — unter strengem Ausschluss imaginärer Grössen — nur bei Zuziehung der Incompressibilitätsbedingung möglich. So wenig es aber einen Lichtäther und einen davon verschiedenen Electricitätsäther geben kann, ebensowenig gibt es einen unzusammendrückbaren Aether in isotropen und einen zusammendrückbaren in anisotropen Medien. Freilich wird diese durchschlagende Bedeutung jener Bedingung auf dem von Hrn. Drude eingenommenen Standpunkt weniger empfunden und daher kaum vollauf gewürdigt werden.¹⁾

Leider hat derselbe ein viertes Erklärungssystem, nämlich das in meiner Optik von mir aufgestellte, wohl übersehen. Da ich auf die Bewegungsgleichungen desselben weiter unten ausführlicher zurückkomme, so möge dieses Ketteler'sche System vorläufig dahin charakterisirt werden, dass es in scheinbar paradoxer Weise im incompressibeln Aether Schwingungen postulirt, die senkrecht zur Polarisationssebene und zugleich senkrecht zum Strahle erfolgen.²⁾

Die allgemeinen Bedingungen für den Lichtübergang zwischen anisotropen Medien sind in meinem Buche für den Standpunkt Neumann's, Cornu's und Ketteler's — also unter selbstverständlichem Ausschluss der Quasitransversalsysteme — p. 334—372 abgehandelt. Insbesondere habe ich die sämtlichen Grenzgleichungen des ersten und letzten Systems aus dem einen allgemeinen Energieprincip abgeleitet, während ich bezüglich der zunächst empirisch gewonnenen Gleichungen Cornu's eine solche Zusammenfassung nicht für möglich hielt. Wie nun aus der betreffenden interessanten Darstellung Drude's hervorgeht, habe ich mich in dieser Beziehung geirrt.

1) Auch in durchsichtigen Medien ist die Incompressibilitätsgleichung für die Vorzeichenbestimmung nützlich, damit man nicht z. B. Deformationscomponenten und Drehcomponenten verwechselt.

2) Vgl. insbesondere l. c. p. 288 u. ff.

Auf p. 342 und 343 der Optik finden sich die bezüglichen Grenzgleichungen wie folgt angegeben.

Für die Ketteler'schen Strahlschwingungen:

$$(5) \quad \begin{cases} \xi_1 = \xi_2, & \eta_1 = \eta_2 \\ \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_1 = \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_2, & \left(\frac{d\eta}{dx} - \frac{d\xi}{dy} \right)_1 = \left(\frac{d\eta}{dx} - \frac{d\xi}{dy} \right)_2 \end{cases}$$

und für die Neumann'schen Normalschwingungen, sofern man der Einfachheit wegen xz -Ebene und Einfallsebene zusammenfallen lässt:

$$(6) \quad \begin{cases} \xi_1 = \xi_2, & \eta_1 = \eta_2 \\ \omega_1^2 \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_1 = \omega_2^2 \alpha \left(\frac{d\xi}{dz} - \frac{d\zeta}{dx} \right)_2, & \omega_1^2 \left(\frac{d\eta}{dx} - \frac{d\xi}{dy} \right)_1 = \omega_2^2 \beta \left(\frac{d\eta}{dx} - \frac{d\xi}{dy} \right)_2 \end{cases}$$

sämmtlich bezogen auf Punkte von der Lage $x=y=z=0$ (in Neumann'schen durchsichtigen Medien auch für $z=0$).

Dies sind aber wieder die nämlichen Gleichungen, die früher von gegnerischer Seite heftig angefochten wurden, und die nunmehr Hr. Drude p. 394—397 seines Aufsatzes ausdrücklich für zulässig erklärt. Es sind die Gleichungen (32) und (41) desselben.

Beide Systeme zeigen den gleichen charakteristischen Unterschied wie die entsprechenden für isotrope Medien. Während daher wieder die Grenzgleichungen Ketteler's ohne weiteres auch auf absorbirende Krystalle anwendbar sind, versagen dagegen die Gleichungen Neumann's, sofern mit ihnen weitere Operationen als ein einfaches Complexsetzen der Coefficienten unmöglich sind. — Genau dasselbe gilt bezüglich der neuen Cornu-Drude'schen Grenzbedingungen, nämlich der Gleichungen (39) bei Hrn. Drude.

Noch auf folgenden Umstand möchte ich hier vorläufig aufmerksam machen. Die Normalschwingungen befolgen das Brechungsgesetz, die Strahlschwingungen dagegen nicht. Geht man in anisotropen absorbirenden Medien von einer bestimmten Normalrichtung aus, so fehlt dazu vorläufig die Strahlrichtung, geht man dagegen von einer bestimmten Strahlrichtung aus, so fehlt die zugehörige Normale. Nun kennt bekanntlich die bisherige Optik seit Fresnel's Zeiten zur Ermittlung der relativen Lage von Strahl und Normale kein anderes Mittel, als von der Geschwindigkeitsfläche der Normalen durch eine

rein mathematische Umhüllungsoperation zu der der Strahlen fortzuschreiten. Hat aber die erstere eine complexe Form, so natürlich auch die letztere, und daher ist wenigstens im dreidimensionalen Raume auch der Winkel zwischen Strahl und Normale eine complexe und damit im allgemeinen eine unbestimmbare Grösse.

Andererseits habe ich schon in meinem Buche darauf hingewiesen, dass es ausser dem auf reine Geschwindigkeitsflächen angewandten Umhüllungsprincip noch einen anderen und zwar universelleren Grundsatz geben müsse, welcher auch für absorbirende Krystalle den reellen Zusammenhang jener beiden Grössen finden lasse. Ich komme weiterhin auf denselben ausführlich zurück.

4. *Die Bewegungsgleichungen doppeltbrechender Medien.* Nach dieser Fixirung des gegenwärtigen Thatbestandes wende ich mich zu meiner Hauptaufgabe, der Ableitung der Bewegungsgleichungen der doppeltbrechenden Medien, oder vielmehr, da ich dieselben in meinem Buche p. 294—300 für durchsichtige und p. 300—328 für undurchsichtige Krystalle bereits gegeben, zur Erläuterung und Sicherstellung dieser Gleichungen und zur Pointirung der ihnen zu Grunde liegenden Voraussetzungen.

Für den hier vorgesetzten Zweck ist es zunächst ausreichend, dass ich mich auf durchsichtige Krystalle beschränke. Machen wir dabei der Einfachheit wegen die Symmetriexen zu Coordinatenaxen, so sind die in Rede stehenden Differentialgleichungen die Gleichungen (V) auf p. 297 meines Buches, nämlich:

$$(7) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} - m' \frac{d^2 \xi'}{dt^2} C = e A_2 X + B_x m' \xi' \xi, \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} - m' \frac{d^2 \eta'}{dt^2} C = e A_2 Y + B_y m' \xi' \eta', \\ m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} - m' \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} C = e A_2 Z + B_z m' \xi' \zeta. \end{cases}$$

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{d^2 \xi}{dt^2} C + \frac{d^2 \xi'}{dt^2} = - \xi' \xi, \\ \frac{d^2 \eta}{dt^2} C + \frac{d^2 \eta'}{dt^2} = - \xi' \eta', \\ \frac{d^2 \zeta}{dt^2} C + \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} = - \xi' \zeta, \end{cases}$$

zu welchen dann noch als Ergänzungsgleichung hinzutritt:

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0.$$

Darin beziehen sich die $m; \xi, \eta, \zeta$ auf Dichtigkeit und Schwingungscomponenten des intermolecularen, d. h. des mit diesem als gleich angenommenen Weltäthers, die $m'; \xi', \eta', \zeta'$ auf die entsprechenden Grössen der mitschwingenden Körpermoleculé, ϵ ist die Deformationsconstante des Aethers, X, Y, Z sind die Vektoren der aus der Verschiebung hervorgehenden Kraftcomponenten desselben, und B_x, B_y, B_z, C, ℓ ($= 4\pi^2/T_m^2$) sind Constanten.

Vorstehende Gleichungen lassen sich noch unter Heranziehung zweier vor kurzem von mir veröffentlichter Aufsätze¹⁾, in der Weise transformiren, dass man schreibt:

$$(7b) \quad \begin{cases} (m + \alpha_x) \frac{d^2 \xi}{dt^2} + \alpha_x' \frac{d^2 \xi'}{dt^2} = \epsilon A_x X \\ (m + \alpha_y) \frac{d^2 \eta}{dt^2} + \alpha_y' \frac{d^2 \eta'}{dt^2} = \epsilon A_y Y \\ (m + \alpha_z) \frac{d^2 \zeta}{dt^2} + \alpha_z' \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} = \epsilon A_z Z \end{cases}$$

$$(8b) \quad \begin{cases} m' \frac{d^2 \xi'}{dt^2} = -\ell \xi' - \gamma \left(\frac{d^2 \xi}{dt^2} - \frac{d^2 \xi'}{dt^2} \right) \\ m' \frac{d^2 \eta'}{dt^2} = -\ell \eta' - \gamma \left(\frac{d^2 \eta}{dt^2} - \frac{d^2 \eta'}{dt^2} \right) \\ m' \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} = -\ell \zeta' - \gamma \left(\frac{d^2 \zeta}{dt^2} - \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} \right). \end{cases}$$

Um nämlich die letztere Form auf die obere zurückzuführen, dazu hat man nur zu substituiren:

$$\begin{aligned} \ell &= \frac{m' \ell}{1 + C}, & \gamma &= \frac{m' C}{1 + C}, \\ \alpha_x &= m' B_x C, & \alpha_y &= m' B_y C, & \alpha_z &= m' B_z C, \\ \alpha_x' &= m' (B_x - C), & \alpha_y' &= m' (B_y - C), & \alpha_z' &= m' (B_z - C), \end{aligned}$$

und darf oft die kleine Grösse C neben B vernachlässigt werden.

Selbstverständlich geht das gesammte System derselben für $B_x = B_y = B_z$ in das der isotropen Medien über, und bildet

1) Ketteler, Wied. Ann. 46. p. 572. 1892 und Wied. Ann. 49. p. 382. 1893.

umgekehrt jenes den Ausgangspunkt für seine hier stehende Erweiterung. Begreiflicherweise kann es sich an diesem Orte nur um die Correctheit der vorgenommenen Erweiterung handeln, und da genüge vorläufig die Bemerkung, dass, sofern man aus theoretisch-mechanischen wie aus experimentell-praktischen Gründen die Unabhängigkeit der Constanten ϵ' von der Orientirung einmal zugibt, der Grundsatz der Incompressibilität des Aethers in Verbindung mit der an sich *plausiblen Annahme eines Parallelismus der Aether- und Molecülschwingungen* sofort zu der weiteren Feststellung führt, dass auch die kleine Grösse C eine absolute Constante ist.

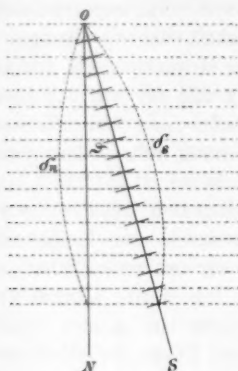
5. *Zweierlei Wellebenen.* Dies angenommen, soll der eigentliche Inhalt vorstehender Gleichungen durch eine Reihe von Bemerkungen klargestellt werden, die wir im wesentlichen an die Integration derselben anknüpfen. Ich werde hierbei zur leichteren Vergleichung mit dem darüber in meiner Optik p. 295—297 Gesagten, die obere, ältere Form der Gleichungen verwerthen.

Das vorausgesetzte Medium denke man sich als ein ausserordentlich feines, den Raum fast stetig erfüllendes elastisches Substrat, welchem in regelmässiger, aber discreter Anordnung eine Vielheit von verhältnissmässig massigen, mit inneren Kräften begabten sogenannten Molecülen eingefügt sei. Durch irgend einen Punkt 0 desselben mögen zur Zeit $t = 0$ zwei Wellebenen hindurchgehen, die resp. durch die Ausdrücke:

$$(9) \begin{cases} \varrho = A_s \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_s x + v_s y + w_s z}{l_s} \right) = A_s \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_s}{l_s} \right) \\ \varrho' = A'_s \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_n x + v_n y + w_n z}{l_n} \right) = A'_s \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_n}{l_n} \right) \end{cases}$$

dargestellt werden, und die miteinander irgend einen Winkel ϑ bilden. Beide Wellebenen werden sich mit den bezüglichen Geschwindigkeiten, resp. Wellenlängen ω_s , l_s und ω_n , l_n in der Richtung der δ_s , δ_n verschieben und nach Verlauf der Zeiteinheit in die resp. Lage kommen $\delta_s = \omega_s$, $\delta_n = \omega_n$. Wir verfolgen bei dieser Verschiebung insbesondere das Voranschreiten des Durchschnittspunktes beider Wellebenen, dessen Coordinaten x , y , z die Gleichungen beider Ebenen gemeinsam befriedigen.

Auf nebenstehender Figur sind die beiden Normalen als ON und OS bezeichnet; die parallelen punktierten Linien mögen sich auf zeitlich äquidistante Lagen des Wellensystemes ϱ' , die kurzen ausgezogenen Linien auf die entsprechenden des Systems ϱ beziehen. Es ist dann



zugleich OS der geometrische Ort der Durchschnittspunkte x, y, z , und wollen wir insbesondere die in der Richtung OS gelegene Moleculreihe ins Auge fassen.

Identificiren wir nun die beiden in den Differentialgleichungen 7 vorkommenden Schwingungsausschläge mit den vorstehend charakterisirten ϱ, ϱ' , so ist klar, dass nur Vorgänge in Betracht kommen, die sich in nächster Nähe der Moleculreihe OS abspielen. Dieselbe heisse fortan die Strahlrichtung. Und wenn wir weiter den Ausschlag ϱ auf den incompressiblen Aether beziehen, so lässt sich sonach sagen, dass die Aethertheilchen transversal schwingen zur Strahlrichtung als ihrer Wellennormale, entsprechend den Gleichungen:

$$(10) \quad \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0, \quad U_s u_s + V_s v_s + W_s w_s = 0.$$

Beziehen wir ebenso die Schwingungsausschläge ϱ' auf die Molecüle, so ist ON die Normale der Moleculwelle. Nun verlangt aber die schon oben erwähnte Annahme des Parallelismus der Ausschläge der Aether- und Körpertheilchen, dass die Schwingungen der letzteren schräg stehen auf ON, dagegen senkrecht auf OS. Bezüglich der Molecüle gelten also die Gleichungen:

$$(11) \quad \frac{d\xi'}{dx} + \frac{d\eta'}{dy} + \frac{d\zeta'}{dz} = \Theta, \quad U'_s u_n + V'_s v_n + W'_s w_n = \varepsilon,$$

so dass folglich die Molecüle abwechselnd Compressionen und Dilatationen erfahren. Andererseits verlangt aber jener Parallelismus die Beziehungen:

$$(12) \quad \begin{aligned} U'_s &= U_s, \quad V'_s = V_s, \quad W'_s = W_s, \\ U'_s u_s + V'_s v_s + W'_s w_s &= 0. \end{aligned}$$

Was jetzt schliesslich die Componenten X , Y , Z des bezüglichen resultirenden Vectors R betrifft, so soll gesetzt werden (für $x = r$, $y = \varphi$, $z = \zeta$):

$$(13) \quad R = K \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_s x + v_s y + w_s z}{l_s} \right) = K \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_s}{l_s} \right),$$

dabei aber die Richtung und Grösse der Vectoramplitude K vorläufig unbestimmt bleiben.

6. *Die Ausführung der Integration.* Führen wir nunmehr die Componenten sämtlicher Ausschläge entweder in der längeren oder kürzeren der Formen (9) beispielsweise in die erste der Differentialgleichungen (7) ein, so erhält dieselbe die Gestalt:

$$\begin{aligned} & -m \frac{4\pi^2}{T^2} A_s U_s \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_s}{l_s} \right) + m' \frac{4\pi^2}{T^2} A_s' U_s' C \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_n}{l_n} \right) \\ & = -e \frac{4\pi^2}{\lambda^2} n_s^2 K_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_s}{l_s} \right) + B_x m' \frac{4\pi^2}{T^2} A_s' U_s' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_n}{l_n} \right). \end{aligned}$$

Darin ist $\lambda = v T = (\sqrt{e/m}) l$ die dem $l = \omega T$ entsprechende Wellenlänge im Weltäther und $n_s = (v/\omega_s)$ gesetzt.

Sofern vorstehende Integrationsbedingung für alle Zeiten t bestehen soll, so zerfällt sie unter Berücksichtigung der Relationen (12) in die beiden folgenden Einzelgleichungen:

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{\delta_n}{l_n} = \frac{\delta_s}{l_s} \\ \frac{m}{T^2} A_s U_s - \frac{m'}{T^2} A_s' U_s' C = \frac{e}{e^2 T^2} n_s^2 K_x - B_x \frac{m'}{T^2} A_s' U_s'. \end{cases}$$

Der ersteren zufolge ist:

$$(15) \quad \omega_n = \omega_s \frac{\delta_n}{\delta_s} = \omega_s \cos \vartheta'.$$

Und was die zweite betrifft, so soll jetzt zuvörderst die Amplitude K senkrecht und parallel zur Strahlrichtung in Componenten zerlegt werden; die erste derselben wird keine andere sein, als diejenige, welche sich bezüglich der Beschleunigungen senkrecht zu OS als einzig wirksame erweist, nämlich A_s . Bezeichnen wir die zweite Componente als A_t , und den Winkel zwischen K und A_s durch ϑ' , so hat man sonach:

$$(16) \quad K = \sqrt{A_s^2 + A_t^2}, \quad A_t / A_s = \tan \vartheta'.$$

Demnach lässt sich weiter setzen:

$$K_x = A_x^* + A_x^l = A_x U_x + A_l u_x$$

$$K_y = A_y^* + A_y^l = A_y V_x + A_l v_x$$

$$K_z = A_z^* + A_z^l = A_z W_x + A_l w_x$$

Substituirt man diesen Werth von K_x in der zweiten der obigen Bedingungsgleichungen (14), so geht dieselbe über in:

$$(17) \quad [m' A_x' \left(B_x \frac{T^n}{T_m^2} - C \right) - m A_x (n_x^2 - 1)] U_x = m A_l u_x n_x^2.$$

Behandelt man nunmehr in ähnlicher Weise die erste der Differentialgleichungen (8), so erhält dieselbe bei Substitution der Schwingungsausdrücke q , q' die Form:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi^2}{T^n} C A_x \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_x}{l_x} \right) + \frac{4\pi^2}{T^n} A_x' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_n}{l_n} \right) \\ = \frac{4\pi^2}{T_m^2} A_x' \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_n}{l_n} \right). \end{aligned}$$

Sie zerfällt gleichfalls in zwei Einzelgleichungen; und man erhält schliesslich:

$$(18) \quad \frac{A_x'}{A_x} = \frac{C}{\frac{T^n}{T_m^2} - 1}.$$

Durch Einführung des so gewonnenen Amplitudenverhältnisses lässt sich dann ersichtlich die vorhergehende Gleichung (17) auf die bekannte Gestalt bringen:

$$(19) \quad \begin{cases} (n_x^2 - n_s^2) U_x = n_s^2 \operatorname{tg} \mathcal{J}' u_x \\ (n_y^2 - n_s^2) V_x = n_s^2 \operatorname{tg} \mathcal{J}' v_x \\ (n_z^2 - n_s^2) W_x = n_s^2 \operatorname{tg} \mathcal{J}' w_x \end{cases}$$

und so ergibt sich, sofern gleich die beiden übrigen analogen Gleichungen hinzugefügt werden, das vorstehende System.

Multiplicirt man dieselben der Reihe nach mit u_x , v_x , w_x und addirt, dann kommt:

$$(20) \quad \operatorname{tg} \mathcal{J}' = \frac{n_x^2 U_x u_x + n_y^2 V_x v_x + n_z^2 W_x w_x}{n_s^2}$$

Nun werde um unseren Ausgangspunkt O die Strahlenfläche construirt. Irgend ein Radius Vector derselben sei unsere Molecülreihe OS als Normalrichtung der auf ihr transversalen Aetherwellen. Legt man dann an den Berührungs-

punkt eine Tangentialebene, fällt auf dieselbe von O aus ein Perpendikel und berechnet analytisch den Winkel zwischen ihm und der Richtung OS, so findet man denselben = ϑ' . Andererseits ist jene Tangentialebene erfahrungsmässig diejenige Ebene gleicher Phasen, welche für das Sinusgesetz der Brechungswinkel in Betracht kommt. Identificiren wir dieselbe mit unserer Ebene der Molecülwelle, so wird $\vartheta' = \vartheta$, gleich dem Winkel zwischen der Strahlrichtung OS und der ihr zugeordneten Normale ON der Molecüle, so dass sich folglich schreibt:

$$(21) \quad \frac{A_t}{A_s} = \operatorname{tg} \vartheta, \quad K = \frac{A_s}{\cos \vartheta}.$$

Aus letzterem Ausdruck schliesst man, dass die volle Amplitude K der treibenden Aetherkraft den Molecülwellen parallel ist, während für die wirkliche Bewegung der Aetherwellen nur der transversale Antheil A_t verwerthet wird. Zu den Componenten jener vollen Aetherkraft treten eben gewisse Reactionskräfte hinzu, und diese zwingen zunächst die Molecüle, aus ihrer Wellebene herauszuschwingen.

Wie ich weiter unten zeigen werde, lässt sich andererseits der erstere Ausdruck sofort auch auf absorbirende Medien übertragen.

7. *Einige Folgerungen.* Fassen wir jetzt das Ergebniss unserer Erörterung nochmals zusammen, so haben wir die Strahlrichtung, d. h. diejenige, längs welcher die Lichtenergie sich fortpflanzt und erhält, als eine Richtung charakterisirt, längs welcher zunächst die massigen Molecüle und mit ihnen dann auch die nächste Aetherumgebung senkrecht hin- und herschwingt. Breiten wir nun fort und fort neue Molecülfäden neben einander aus, so bilden sich in denselben endlich ausgedehnte Wellebenen mit quasitransversalen Schwingungen, während jeder einzelne dieser Fäden innerhalb einer um ihn herumgelegten sehr engen Röhre transversale Aetherwellen aufweist. Es sind sonach bei der Lichtverbreitung im Inneren der ponderablen Medien die Molecüle das wesentlich bestimmende Element, wohingegen die Aethertheilchen in eine mehr secundäre Rolle zurücktreten. Ebenso functioniren in der Trennungsfläche selbst nur die Molecüle als elementare Wellencentra, wobei

dann die *Aetherelasticität* den Lichtübergang in je zwei dort *zusammenstossenden Röhren* vermittelt.

Vergleicht man schliesslich das betrachtete, wie mir scheint, in der Natur selbst vorkommende krystallinische Medium mit dem durch blossе Abstraction gewonnenen anisotropen Idealäther Fresnel's und Neumann's, so wird es begreiflich, dass von diesem aus der Dualismus zwischen Strahl und Normale und zwischen Schwingungen senkrecht und parallel zur Polarisationssebene unmöglich verstanden werden konnte. Welche Interpretation schliesslich speciell die Neumann'schen Gleichungen erfahren werden, mag der Zukunft vorbehalten bleiben; möglicher Weise finden sie auf Zustände Anwendung, bei welchen gar keine Absorption statt hat.

Wenn ich diesmal — allerdings erst nach einem mehrmaligen, bisher nie völlig geglückten Anlauf — die Hoffnung hege, die vorgetragene Theorie, welche es ersichtlich mit äusserst verwickelten Vorgängen zu thun hat, ohne wesentlichen Fehler zur Darstellung zu bringen, so mag zum besseren Verständniss des Ganzen noch Folgendes hervorgehoben werden. Zwar sind in meinem Buche genau die gleichen Endgleichungen entwickelt worden wie hier, indess habe ich p. 295 den Fehler begangen, statt *einer* zwei Incompressibilitätsgleichungen aufzustellen, nämlich unter der Annahme eines Parallelismus nicht nur der Schwingungen, sondern auch der Wellebenen simultan zu setzen:

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0, \quad \frac{d\xi'}{dx} + \frac{d\eta'}{dy} + \frac{d\zeta'}{dz} = 0.$$

Haben so zwar beide zu richtigen Resultaten geführt, so ist doch die letztere, wie oben gezeigt, unzulässig, und hat dieselbe den eigentlichen Kernpunkt der Theorie der Doppelbrechung, nämlich die *Feststellung der sogenannten Wellennormale als der Normale selbständiger, endlich ausgedehnter quasi-transversaler Molecülwellen*, nicht gefördert, sondern vielmehr verdeckt.

Die Gesetze der Lichtbewegung in absorbirenden Krystallen.

8. *Einleitende Bemerkung.* Fällt eine linear polarisirte Welle auf die ebene Trennungsfläche eines absorbirenden Krystalles, so zerfällt dieselbe im allgemeinen in eine elliptisch polarisirte gespiegelte und in zwei elliptisch polarisirte ge-

brochene Wellen. Dabei hat man zunächst holoedrische und hemiedrische Krystalle zu unterscheiden. Während bei letzteren der Charakter der elliptischen Polarisirung des durchgehenden Lichtes, also Amplitudenverhältniss und Phasendifferenz der Componenten, in gewisser Weise an die bestimmte Krystallrichtung gebunden erscheint, ist das bei den holoedrischen Krystallen ebensowenig der Fall wie bei den gewöhnlichen isotropen Medien. In beiden sind längs einer gegebenen Strahlrichtung und Schwingungsebene je nach der äusseren Anregung alle denkbaren Uebergänge zwischen linearer und circularer Polarisirung möglich.

Gibt man diese Unterstellung zu, so folgt sofort, dass Phasendifferenzen zwischen den Strahlcomponenten weder in den Bewegungsgleichungen der absorbirenden holoedrischen Krystalle noch auch in den mittelst der Integralausdrücke aus ihnen ableitbaren Bedingungsgleichungen vorkommen, sondern dass dieselben ausschliesslich in den Grenz- oder Uebergangsbedingungen die ihnen eigenthümliche Rolle spielen. Die genannten Bedingungsgleichungen werden daher ausser Winkeln nur noch Brechungs- und Extinctionscoefficienten enthalten können. Complexe Beziehungen werden somit überflüssig und noch weniger erscheint zur Ableitung der Einzelgesetze die Heranziehung eines sechsdimensionalen Raumes¹⁾ als erforderlich.

Endlich ist zu beachten, dass eine Theorie der doppelten Brechung erst dann auf Vollständigkeit Anspruch hat, wenn sie nicht blos Rechenschaft gibt von der durch sie bewirkten Drehung der Wellennormalen, sondern auch den Weg zu bestimmen vermag, auf welchem sich die strahlende Energie durch den Krystall hindurch fortpflanzt.

In diesem Sinne gibt es meines Wissens für absorbirende Krystalle ausser der in meinem Buche p. 300—328 aufgestellten bis heute keine andere, und hat gerade das Bestreben, die Beziehungen zwischen Strahl und Normale in reeller Form zu gestalten, den Ausgangspunkt der Speculation gebildet.

1) Vgl. Drude, Wied. Ann. **32**. p. 599. 1887. — Hr. Liebisch, welcher über sämtliche bisherige Bearbeitungen dieser Materie den Stab bricht, gibt gleichwohl in seiner Krystallographie eine Darstellung der Voigt'schen Formeln. Auffallender Weise ist die anomale Dispersion in dem ganzen Werke ignorirt.

Obwohl ich die dort gegebenen Entwicklungen ganz und voll aufrecht erhalte, so komme ich an dieser Stelle um so lieber darauf zurück, als von meinen vormaligen Gegnern die Durchführbarkeit derselben bezweifelt ist, und als die vorstehende schärfere Präcisirung der Theorie der durchsichtigen Krystalle gerade auch den absorbirenden zu gute kommen wird.

9. *Die Bewegungsgleichungen und ihre Integration.* Was zunächst die Bewegungsgleichungen derselben betrifft, so erhält man dieselben ohne weiteres aus den Gleichungen (7) und (8), wenn man in letzteren (8) überall die Glieder $-\mathfrak{f}\xi \dots$ durch:

$$-\mathfrak{f}\xi - g \frac{d\xi}{dt} \dots$$

ersetzt.

Behufs Integration derselben zerlegen wir die bisher auf der Strahlrichtung senkrechten beschleunigenden Kräfte der Aether- und Körpertheilchen, resp. die ihnen entsprechenden Schwingungsausdrücke (9) in drei axiale Componenten, fügen aber letzterem ausser dem gemeinsamen Absorptionsfactor eine axial verschiedene Verzögerung hinzu, sodass wir erhalten:

$$(22) \quad \begin{cases} \xi = A_x e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \kappa(u'x + v'y + w'z)} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_x x + v_y y + w_z z}{l_s} - \psi_x \right) \dots \\ \eta = A_x' e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \kappa(u'x + v'y + w'z)} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_x x + v_y y + w_z z}{l_n} - \psi_x - A_x \right) \dots \end{cases}$$

unter u', v', w' die Richtungscosinus des Einfallslotthes als der Extinctionsrichtung verstanden.

Aus dem Prinzip des Parallelismus der Aether- und Molecülschwingungen lässt sich dann sofort die Folgerung ziehen, dass:

$$(23) \quad \mathfrak{A}_x' / \mathfrak{A}_x = \mathfrak{A}_y' / \mathfrak{A}_y = \mathfrak{A}_z' / \mathfrak{A}_z, \quad A_x = A_y = A_z$$

sein muss, und so lassen sich dann diese axialen Amplituden auffassen als die Componenten sogenannter restaurirter Schwingungen \mathfrak{A}_x und \mathfrak{A}_x' , deren gemeinsame Richtung durch die Cosinus $\mathfrak{U}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}$ dargestellt werden soll.

Was sodann die frühere Amplitude K der in die Ebene der Molecülwellen fallenden treibenden Kraft $A_2 R$, (Gleichung 13) betrifft, so treten an die Stelle derselben zunächst wieder zwei Einzelamplituden, die jedoch nicht, wie früher, senkrecht

und parallel zur Strahlrichtung (u, v, w) , sondern zu einer sich dem Strahle zuordnenden neuen Richtung (u, v, w) , genommen werden sollen, deren Bedeutung weiter unten zur Sprache kommen wird. Und werden schliesslich beide Kräfte unter Hinzufügung axialer Verzögerungen durch axiale Einzelkräfte ersetzt, so lässt sich beispielsweise schreiben:

$$(24) \left\{ \begin{aligned} X = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \pi(u'x + v'y + w'z)} & \left[\mathfrak{U} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_s x + v_s y + w_s z}{l_s} - \psi_s \right) \right. \\ & \left. + \mathfrak{U}_l \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{u_s x + v_s y + w_s z}{l_s} - \psi_s - l_x \right) \right] \dots \end{aligned} \right.$$

und es erscheint \mathfrak{U}_l als eine gewisse restaurierte Longitudinalamplitude.

Bevor wir vorstehende Ausdrücke in die entsprechenden Differentialgleichungen einführen, mögen noch zur Vereinfachung, ganz wie für isotrope Medien, und in Uebereinstimmung mit der electromagnetischen Dispersionstheorie¹⁾ folgende Abkürzungen eingeführt werden. Es soll, sofern $T_m / T = \lambda_m / \lambda$ ist, gesetzt werden:

$$(25) \left\{ \begin{aligned} v_s^2 - \kappa_s^2 &= 1 + p D, & 2 v_s \kappa_s \cos r &= q D \\ p &= \frac{1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}}{\left(1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}\right)^2 + G^2 \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}}, & q &= \frac{G \frac{\lambda_m}{\lambda}}{\left(1 - \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}\right)^2 + G^2 \frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}} \end{aligned} \right.$$

wo also λ_m die ungefähre Wellenlänge des Absorptionsmaximums, G die Absorptionsconstante und D eine Variable bedeutet, welche speciell für $\lambda = \infty$, ($\kappa = q = 0$) mit der brechenden Kraft $(v\omega^2 - 1)$ zusammenfällt. r endlich ist der Winkel zwischen Strahlrichtung und Einfallslot und daher definiert durch die Beziehung:

$$(25b) \quad \cos r = u_s u' + v_s v' + w_s w'.$$

10. *Resultate.* Wie sich die Einführung der Schwingungsausdrücke in die Differentialgleichungen gestaltet, habe ich in meinem Buche p. 309 und ff. im Einzelnen gezeigt. Hier mag der Hinweis genügen, dass sich sämtliche axiale Verzögerungen, von denen insbesondere l_x, l_y, l_z einander gleich werden, aus denselben eliminiren lassen. Die Bedingungs-

1) Ketteler, Wied. Ann. 49. p. 382. 1893.

gleichungen der Integration erhalten so schliesslich die übersichtliche Form:

$$(26) \begin{cases} \sqrt{p^2 + q^2} (D_x - D) u = \operatorname{tg} \vartheta \sqrt{(v^2 - x^2)^2 + 4 v^2 x^2 \cos^2 r} \cdot u \\ \sqrt{p^2 + q^2} (D_y - D) v = \operatorname{tg} \vartheta \sqrt{(v^2 - x^2)^2 + 4 v^2 x^2 \cos^2 r} \cdot v \\ \sqrt{p^2 + q^2} (D_z - D) w = \operatorname{tg} \vartheta \sqrt{(v^2 - x^2)^2 + 4 v^2 x^2 \cos^2 r} \cdot w \end{cases}$$

Gleichungen, die völlig denen der durchsichtigen Medien, (Gleichungen 19), analog sind und für $x = G = 0$ in diese übergehen.

Zu denselben tritt noch als Ergänzung die aus der Incompressibilitätsbedingung ableitbare Gleichung

$$(26b) \quad u + v + w = 0$$

hinzu, der zufolge die restaurirte Amplitude \mathfrak{U} auf der Hülfsstrahlenrichtung (u, v, w) senkrecht steht.

Unter Benutzung derselben ergeben die Gleichungen (26) in bekannter Weise leicht:

$$(27) \quad \begin{cases} D = D_x u^2 + D_y v^2 + D_z w^2 \\ \frac{u^2}{D_x - D} + \frac{v^2}{D_y - D} + \frac{w^2}{D_z - D} = 0, \end{cases}$$

von welchen Relationen die erstere dem Plücker'schen Elastizitätsellipsoid und die zweite der Wellenfläche entspricht. Analog erhält man daher für den halben Winkel der optischen Axen den Ausdruck:

$$\operatorname{tang} \theta = \sqrt{\frac{D_y - D_z}{D_x - D_y}}$$

und für den ordinären und extraordinären Strahl gesondert die ebenfalls ihrer Form nach bekannten Beziehungen:

$$D' = D_x + (D_z - D_x) \sin^2 \frac{\chi - \chi'}{2}$$

$$D'' = D_x + (D_z - D_x) \sin^2 \frac{\chi + \chi'}{2}.$$

Auch der Winkel ϑ zwischen den Richtungen (u_n, v_n, w_n) und (u, v, w) lässt sich in mannigfacher Weise ausdrücken. Begnügt man sich mit der einfachsten dieser Formeln, so leitet sich beispielsweise direct ab:

$$(28) \quad \operatorname{tg} \vartheta = \frac{\sqrt{p^2 + q^2} (D_x u + D_y v + D_z w)}{\sqrt{(1 + p D)^2 + (q D)^2}},$$

und die Ebene, in welcher ϑ an u, v, w anzulegen ist, um u_n, v_n, w_n zu erhalten, ist ebenfalls durch bekannte Construction, resp. Symmetriebetrachtungen zu gewinnen. Repräsentirt aber schliesslich v_s die reciproke Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Richtung des Strahles, v_n in der Richtung der Normalen, so folgt nothwendig:

$$(29a) \quad v_n = \frac{v_s}{u_n u_s + v_n v_s + w_n w_s}.$$

Und was den dieser Normalen zukommenden Brechungswinkel r_n , bez. den zugehörigen äusseren Einfallswinkel e betrifft, so hat man:

$$(29b) \quad \begin{aligned} \cos r_n &= u_n u' + v_n v' + w_n w' \\ \sin e &= v_n \sin r_n. \end{aligned}$$

Wäre nun ausser $D_x, D_y, D_z; p, q$ eine bestimmte Strahlrichtung (u_s, v_s, w_s) und Extinctionsrichtung (u', v', w') als Einfallslloth gegeben, so würde man mittelst der vorstehenden Formeln leicht zu den Grössen D, v_s, κ_s und sodann weiter zu ϑ sowie zur Normalrichtung (u_n, v_n, w_n) und den ihr entsprechenden Werthen v_n, r_n, e fortschreiten können, vorausgesetzt, dass die Beziehung zwischen den Richtungen u_s, v_s, w_s und u, v, w eine einfache wäre, oder dass gar beide Richtungen mit einander identificirt werden könnten. Dem ist aber leider im allgemeinen nicht so.

11. *Das Incompressibilitätsprincip.* Die practische Verwerthung unserer Formeln wird nämlich in hohem Grade dadurch erschwert, dass die Incompressibilität des Aethers einem jeden Strahle einen Hülfsstrahl zuordnet, dessen Richtung einmal selber vom Refractions- und Extinctionscoefficienten abhängt, dann aber auch im allgemeinen mit den Phasendifferenzen der äusseren Anregung variirt.¹⁾ Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse übersehen, wenn man den von aussen in den Krystall eintretenden Strahl auf ein erstes Coordinatensystem (I) bezieht, dessen ZX-Ebene zugleich das Einfallslloth enthält, so dass also in den Schwingungsausdrücken für ξ, η, ζ sowohl $v_1'' = 0$ als $v_1' = 0$ wird. Für dieses spezielle System erhält man mittelst der Gleichung:

1) Ketteler, l. c. p. 268 u. 301.

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = 0$$

die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} & \mathfrak{U}_1 u_1 + \mathfrak{V}_1 v_1 + \mathfrak{W}_1 w_1 = 0 \\ (30) \quad u_1 &= \sqrt{\frac{\nu^2 u_1'^2 + \kappa^2 u_1'^2}{\nu^2 + \kappa^2}}, \quad v_1 = 0, \quad w_1 = \sqrt{\frac{\nu^2 w_1'^2 + \kappa^2 w_1'^2}{\nu^2 + \kappa^2}}. \end{aligned}$$

Demnach folgt, dass die Richtung u, v, w stets in der durch Strahl und Loth gelegten Ebene liegt. Geht man sodann von diesem ersten Coordinatensystem zu einem zweiten über, welches mit den Symmetrieaxen des Krystalles zusammenfällt, so lassen sich $\mathfrak{U}_1, \mathfrak{V}_1, \mathfrak{W}_1; u_1, v_1, w_1; u_1', v_1', w_1'$ durch die entsprechenden $\mathfrak{U}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}$ etc. ausdrücken. Ohne hier auf derartige langwierige Rechnungen einzugehen, beschränke ich mich auf die Erörterung der drei practisch wichtigsten Einzelfälle.

I) Für *senkrechten* Eintritt in den Krystall wird $u_1 = u_1', w_1 = w_1'$ und daher nicht bloss $u_1 = u_1, w_1 = w_1$ sondern auch allgemein:

$$(30) \quad u = u, \quad v = v, \quad w = w,$$

d. h. *Strahlrichtung und Hilfsrichtung fallen zusammen*.

II) Der Krystall habe ein solches Absorptionsvermögen, dass zwar die zweiten Potenzen von κ/ν beizubehalten sind, die *vierten* aber bereits vernachlässigt werden dürfen. In diesem Falle gehen die Ausdrücke (30) über in:

$$(31) \quad u_1 = u_1 \sqrt{1 + \frac{\kappa^2}{\nu^2} \left(\frac{u_1'^2}{u_1^2} - 1 \right)}, \quad v_1 = 0, \quad w_1 = w_1 \sqrt{1 + \frac{\kappa^2}{\nu^2} \left(\frac{w_1'^2}{w_1^2} - 1 \right)}$$

Lässt man nun bei den Versuchen vom senkrechten Eintritt an den Strahlenbrechungswinkel r nur soweit ansteigen, dass die innerhalb der Radicanden vorkommenden Producte noch gerade eben vernachlässigt werden können, so fallen wieder *näherungsweise* Strahl und Hilfsstrahl zusammen.

In beiden Fällen I und II lassen sich also in sämtlichen obigen Formeln die u, v, w durch die u, v, w ersetzen, und so hat es für sie nicht die mindeste Schwierigkeit, von einem gegebenen Strahle zu der ihm entsprechenden Normale und dem zugehörigen äusseren Einfallswinkel zu gelangen. Damit dürfte aber wohl allen practisch-experimentellen Anforderungen genügt sein.

III. Der Krystall habe ein beliebig starkes Absorptionsvermögen, aber die Lichtbewegung gehe vor sich in einem *Hauptschnitte*. In diesem Fall genügt das Coordinatensystem (I), und wenn wir fortan die angehängten *s* fortlassen, so geben die Gleichungen 25, 27 und 30:

$$\begin{aligned} \nu^2 - \kappa^2 - 1 &= p \left(D_x \frac{\nu^2 u^2 + \kappa^2 u'^2}{\nu^2 + \kappa^2} + D_z \frac{\nu^2 u^2 + \kappa^2 u'^2}{\nu^2 + \kappa^2} \right) \\ 2 \nu \kappa \cos r &= q \left(D_x \frac{\nu^2 u^2 + \kappa^2 u'^2}{\nu^2 + \kappa^2} + D_z \frac{\nu^2 u^2 + \kappa^2 u'^2}{\nu^2 + \kappa^2} \right). \end{aligned}$$

Man leitet daraus ab:

$$\nu^4 - \kappa^4 - \nu^2 A - \kappa^2 B = 0$$

$$\nu^2 - \kappa^2 - 1 - 2 \nu \kappa C = 0,$$

in welchen Gleichungen *A*, *B*, *C* die Bedeutung haben:

$$A = p (D_x w^2 + D_z u^2), \quad B = p (D_x w'^2 + D_z u'^2)$$

$$C = \frac{p \cos r}{q}.$$

Eliminirt man aus ihnen den Brechungsindex ν , so ergibt sich der Extinctionsindex κ durch Auflösung der folgenden Gleichung:

$$(32) \quad \kappa^8 a + \kappa^6 b + \kappa^4 c + \kappa^2 d + e = 0$$

mit den Coefficienten:

$$a = -16 C^2 (1 + C^2)$$

$$b = -16 C^2 [1 + B(1 + C^2)]$$

$$c = 4(1 + 2 C^2) [2 B(1 - \frac{1}{2} A) - A(1 + \frac{1}{2} B)]$$

$$d = 2(1 - \frac{1}{2} A) [2(1 - \frac{1}{2} A)(1 - \frac{1}{2} B) - A(1 - \frac{3}{2} A)(1 + 2 C^2)]$$

$$e = (1 - \frac{1}{2} A)^2 [(1 - \frac{1}{2} A)^2 - A^2].$$

Ist aber so κ gefunden, so ergeben sich dann auch ν sowie die Cosinus *u* und *w*.

Die obige biquadratische Gleichung reducirt sich unter der Bedingung $u = u'$, $w = w'$; $A = B$ auf eine Gleichung zweiten Grades. Für diesen Fall, identisch mit Specialfall I, erhält man ohne weiteres aus den Ausdrücken 25 und 27:

$$\nu^2 = \frac{1}{2} [\sqrt{(1 + p D)^2 + q^2 D^2} + (1 + p D)]$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} [\sqrt{(1 + p D)^2 + q^2 D^2} - (1 + p D)]$$

$$D = D_x w^2 + D_z u^2$$

12. *Schlussbemerkung.* Die vorstehende Theorie der absorbirenden Krystalle glaube ich im Gegensatz zu der sechsdimensionalen Theorie der Hrn. Voigt und Drude als eine physikalische bezeichnen zu dürfen. Sie gibt die sämtlichen Einzelgesetze des Lichtdurchganges für die Specialfälle I und II mit nahezu derselben Leichtigkeit und für den Fall, dass bereits die zweiten Potenzen von κ , q und G vernachlässigt werden dürfen, mit gleicher Leichtigkeit und Eleganz wie für den Fall der ideell durchsichtigen Krystalle.

Hiernach hat auch die in meiner Optik p. 355—372 vortragene Theorie des Ueberganges des Lichtes in absorbirende anisotrope Medien in den vorerwähnten drei Fällen keine Schwierigkeit mehr. In das bezügliche Formelsystem tritt überhaupt der Normalbegriff nur insoweit ein, als er den dem Strahlenbrechungswinkel r , entsprechenden äusseren Einfallswinkel e zu berechnen gestattet.

Bezüglich der Theorie zusammengesetzter Krystalle, sowie insbesondere der Dispersion der Symmetrieachsen gelten die Abschnitte p. 319—328 des Buches.

Münster i. W., im April 1893.

**7. Ueber die Diathermanität
wässriger Eisenoxydulsalzlösungen; von
Richard Zsigmondy.**

Der Alaun, ebenso wie seine wässrige Lösung, erfreut sich des Rufes, für ultraroth Strahlen besonders undurchlässig zu sein. Er wird daher mit Vorliebe angewendet, wenn es sich darum handelt, die Strahlen einer Lichtquelle von dunklen Strahlen zu befreien, obgleich schon Melloni¹⁾ nachgewiesen hat, dass der Alaunkrystall die dunklen Wärmestrahlen weniger absorbirt, als Eis, und eine wässrige Alaunlösung diese Strahlen besser hindurchlässt, als Wasser.

Es wird die Mittheilung vielleicht von Interesse sein, dass man farblose oder beinahe farblose Eisenlösungen herstellen kann, welche die dunklen Wärmestrahlen weit kräftiger absorbiren, als Wasser oder Alaun, und daher für praktische Anwendungen dieser Art weit geeigneter sind, als Alaun oder dessen Lösungen.

Auf die Wärmeundurchlässigkeit concentrirter blauer Kupfervitriol- und grüner Eisenvitriollösungen hat schon R. Franz in seiner Abhandlung: „Ueber die Diathermanität einiger Gasarten und gefärbter Flüssigkeiten“ aufmerksam gemacht.²⁾ Franz hat in dieser, sowie in einer späteren Abhandlung³⁾ auf den Zusammenhang, welcher in der Licht- und Wärmeabsorption bestimmter Theile des Spectrums beim Durchgange des weissen Lichtstrahles durch gefärbte Substanzen besteht, hingewiesen, und diesem Umstande mag es zuzuschreiben sein, dass man dem Verhalten des Eisenvitriols gegen strahlende Wärme, das, wie wir gleich sehen werden, für die gefärbten, wie für die ungefärbten Eisenoxydul-

1) Melloni, La thermochrèse 1. p. 164 und 165. 1850.

2) R. Franz, Pogg. Ann. 94. p. 337. 1855.

3) R. Franz, Pogg. Ann. 101. p. 46. 1857.

salze charakteristisch ist, bisher keine Beobachtung geschenkt hat.

Es sei mir gestattet, im Folgenden einige Versuchsergebnisse anzuführen, die ich bei Prüfung der Diathermanität von Ferro-salzlösungen erhielt.

Die Eisenlösungen wurden in ein Gefäss mit planparallelen Wänden gebracht, deren Innenabstand 9,5 mm betrug. Als Wärmequelle diente ein Argandbrenner, als Messinstrument das Flächenbolometer.

Während das Gefäss mit Wasser gefüllt 12,2 Proc., mit Alaunlösung gefüllt 12,1 Proc. der strahlenden Wärme des Argandbrenners hindurchliess, liess eine in dieser Dicke so gut wie farblose Lösung von Eisen in verdünnter Orthophosphorsäure (56 g Fe in einem Liter enthaltend) nur 2,1 Proc. und die selbst in dickerer Schicht farblose Lösung von ameisensaurem Eisenoxydul (mit 2,1 Proc. Fe) — in demselben Gefäss untersucht — 6,1 Proc. der strahlenden Energie derselben Wärmequelle hindurch.

Diese beiden Salze zeichnen sich durch besonders geringe Färbung aus. Wenig gefärbte und kräftig absorbierende Lösungen kann man aber auch durch Auflösen der Eisenoxyduldoppelsalze, noch bequemer durch Ansäuern der einfachen Eisenoxydulsalze erhalten.

Aus der ersten Gruppe habe ich nur das im Handel überall im Zustande grosser Reinheit erhältliche Ferroammoniumsulfat in den Kreis meiner Untersuchung gezogen, aus der Gruppe der einfachen Eisenoxydulsalze aber ausser den zwei bereits genannten Salzen noch das Eisensulfat und das Eisenchlorür.

In der folgenden Tabelle ist die Diathermanität von Ferro-sulfat mit jener von Eisenchlorür verglichen. Die Lösungen beider Salze enthalten einen kleinen Ueberschuss der zugehörigen Säuren, der auf die Wärmeabsorption ohne bemerkbaren Einfluss ist. Zum Vergleiche habe ich noch die Zahlen, welche ich für die Wärmedurchlässigkeit der Lösungen von Eisenchlorid, Eisenphosphat und Ferroammoniumsulfat erhalten haben, daneben gestellt.

Dicke der Schicht 9,5 mm.

Gramm-moleculé in 1 l gelöst	Eisengehalt in Proc.	Durchgelassene Wärme in Procenten der totalen Strahlung				
		Fe Cl ₂	Fe SO ₄	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	Fe(H ₂ PO ₄) ₂	Fe Cl ₃
2	11,2	1,16	—	—	—	—
1	5,6	1,85	1,87	—	2,10	—
1/2	2,8	4,06	4,06	4,40	—	11,2
1/4	1,4	6,73	6,75	—	—	—
1/8	0,7	8,95	8,94	—	—	—
1/16	0,35	10,31	10,32	—	—	—
1/32	0,175	10,93	10,87	—	—	—
Dest. Wasser	0,0	12,2	12,2	—	—	—

Bemerkenswerth ist die grosse Uebereinstimmung der Zahlen für die Diathermanität der Lösungen mit gleichem Eisenoxydulgehalte.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass die Wärmenbsorption nur von der Quantität der gelösten Eisen abhängig ist, nicht jedoch der Art der Säure, an welche das Metall gebunden ist, solange es sich als Oxydul in Lösung befindet.¹⁾

Ganz andere Werthe ergeben sich dagegen für Eisenoxydsalze. Wird z. B. durch Einleiten von Chlor in die Flüssigkeit des Eisenchlorür in Chlorid verwandelt, so erhält man eine dunkelgelb gefärbte Lösung, deren Absorption dunkler Wärmestrahlen sich wenig von der des Wassers unterscheidet.

In den folgenden zwei Tabellen möchte ich noch einige Werthe für die Wärmedurchlässigkeit derselben Lösungen für dieselbe Wärmequelle, nur in dickerer Schicht, zur Untersuchung gebracht, angeben.

Wärmequelle: Argandbrenner.

Dicke der untersuchten Schicht: 24,25 mm.

Eisengehalt in Proc.	Durchgelassene Wärme in Proc. der totalen Strahlung	
	Fe Cl ₂	Fe SO ₄
1,4 Proc. Fe	2,69	2,58
0,7	4,50	4,47
0,35	6,17	6,10
0,175	7,17	7,20
Reines Wasser	8,6	—

1) Geringere Werthe habe ich allerdings für die Wärmeabsorption von ameisen-saurem und pyrophosphorsäurem Eisenoxydul bekommen.

Dicke der Schicht: 54,3 mm.

Eisengehalt in Proc.	Durchgelassene Wärme in Proc. der totalen Strahlung	
	Fe Cl ₂	Fe SO ₄
1,4 Proc. Fe	1,14	—
0,7	2,12	2,05
0,35	3,29	3,22
0,175	4,36	—
Reines Wasser	5,12	—

Bezüglich der praktischen Verwerthung der Eisenoxydsalze für Zwecke der Wärmeabsorption sei noch bemerkt, dass die angesäuerten Lösungen von Eisenchlorür und Eisensulfat beinahe gleich gefärbt, sehr haltbar und leicht herzustellen sind, und dass eine Lösung von $\frac{1}{16}$ g Atom Eisen (0,35 Proc Fe) in 54 mm dicker Schicht bei Tageslicht farblos erscheint.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

**8. Ueber die Diathermanität
einiger Gläser von bekannter Zusammensetzung;
von Richard Zsigmondy.**

Dem Verhalten der wässerigen Lösungen von Thonerde und Eisenoxydul gegen strahlende Wärme ganz analog ist auch das Verhalten dieser Oxyde, wenn man dieselben in Glassubstanz löst. Während ein abnorm grosser Gehalt von Thonerde im Glase dessen Diathermanität wenig beeinflusst, macht sich schon ein ganz geringer Gehalt an Eisenoxydul durch bedeutende Erhöhung der Absorptionsfähigkeit des Glases für strahlende Wärme bemerkbar.

Aus der folgenden Tabelle II, welche zunächst die Diathermanität eisenfreier Gläser enthält, wird ersichtlich sein, dass, ebenso wie die Thonerde, auch einige andere farblose Oxyde nur geringen Einfluss auf die Wärmedurchlässigkeit der Gläser ausüben.

Die mit Ziffern bezeichneten Gläser, deren gütige und bereitwillige Uebersendung ich Hrn. Dr. O. Schott, Director des glastechnischen Laboratoriums zu Jena, verdanke, haben — soweit ich die Zahlen der Oeffentlichkeit übergeben darf — die in Tabelle I wiedergegebene chemische Zusammensetzung.

Tabelle I.

Bezeichnung des Glases	Na ₂ OK ₂ O		Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	As ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	PbO
709	17	—	—	70,5	12,0	0,4	0,06	—
1118	16,0	—	—	67,06	3,6	0,25	0,09	13,0
161'''	26	—	12	64	—	—	—	—
164'''	28	—	17	55	—	—	—	—
694	8,5	—	—	44,23	—	0,3	0,07	46,9

Tabelle II.

Bezeichnung des Glases	Dicke des Glases in mm	Durchgelassene Wärme in Proc. der totalen Strahlung. Wärme- quelle: Argandbrenner
709	7,7	63,14
1118	7,73	62,90
Spiegelglas	7,52	62,50
161'''	8,0	62,15
164'''	7,6	58,90
694	7,5	59,45
Schweres { I	7,6	61,04
Baryt-Crown { II	7,67	58,40

Das Spiegelglas war ein Natron-Kalk-Glas von normaler Zusammensetzung, das schwere Baryt-Crown enthielt ausser ganz bedeutenden Mengen Baryumoxyd noch Borsäure. Die beiden mit I und II bezeichneten Gläser sind gleich zusammengesetzt und unterscheiden sich nur durch die Färbung. Glas I erscheint farblos, Glas II hat einen schwachen Strich ins gelbliche, vermuthlich infolge eines ganz geringen Eisengehaltes. Glas 164''' enthält kleine Verunreinigungen, Schlieren und Steinchen, die den für die Wärmedurchlässigkeit gefundenen Werth jedenfalls etwas unsicher machen.

Sieht man von den beiden letzten Gläsern ab, so wird ein Blick auf die Tabelle II zeigen, dass die Diathermanität der so verschieden zusammengesetzten Glassorten sich nur wenig von der des Spiegelglases unterscheidet. Es folgt daraus, dass weder Thonerde noch Bleioxyd, Zinkoxyd, Baryt oder Thonerde noch auch ein Ueberschuss von Alkalien oder das Fehlen eines Erdalkalis die Wärmeabsorption des Glases wesentlich beeinflussen, dass die Zusammensetzung der farblosen Glassubstanz also innerhalb bedeutender Grenzen schwanken kann, ohne dass diese Schwankungen sich bei Prüfung des Glases auf Wärmedurchlässigkeit in beträchtlichem Maasse bemerkbar machen würden.

Der Wärmedurchlässigkeit dieser eisenfreien Gläser möchte ich mir erlauben, die dreier eisenhaltiger Gläser gegenüberzustellen.

Tabelle III.

Bezeichnung des Glases	Dicke des Glases in mm	Durchgelassene Wärme in Proc. der totalen Strahlung	
		Wärmequelle:	
		Argandbrenner	Zirkonlampe
Spiegelglas	7,52	62,5 Proc.	59,0 Proc.
Glas Nr. 21	7,65	20,97	20,8 „
Glas A	8,3	0,72 „	0,73 „
Glas B	8,5	0,0 „	—

Glas Nr. 21 war ein kalkfreies Thonerde-Natron-Glas mit 8 Proc. Thonerde, das durch etwas Eisen schwach bläulich-grün gefärbt war. Glas A, ein Kalk-Natron-Crownglas, enthielt etwa 1 Proc. Eisenoxydul und war blaugrün gefärbt; das grüne Glas B enthielt nahezu 2 Proc. Eisenoxydul (vielleicht einen kleinen Theil des Eisens auch als Oxyduloxyd, worauf seine Färbung schliessen lässt).

Im Glase A war die Diathermanität von etwa auf 60 Proc. auf 0,75 Proc. herabgedrückt worden durch Zusatz von 1 Proc. Eisenoxydul. Man ersieht hieraus, dass das Eisenoxydul, in Glas gelöst, die Wärmedurchlässigkeit in noch viel höherem Maasse beeinflusst, als in wässriger Lösung; damit in Uebereinstimmung steht auch die intensivere Färbung, welche Eisenoxydul dem Glase ertheilt.

Dieses Verhalten des Eisenoxyduls lässt eine technische Verwendung der damit abgeschmolzenen Gläser zu, indem es ermöglicht, durchsichtige Schirme gegen strahlende Wärme aus Glas herzustellen.¹⁾

Aus dem Angeführten geht hervor, dass man zur Untersuchung der Diathermansie der Gläser nur vollkommene eisenoxydulfreie Probestücke anwenden darf, indem ein ganz geringer Eisengehalt die Resultate viel mehr beeinflussen kann, als bedeutende Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Glases.

Andererseits wird die Frage, ob in einem gegebenen Glase Eisen als Oxydul oder Oxyd enthalten ist, durch Prüfung der Diathermanität vermuthlich leicht zu entscheiden.

1) Ausführlicheres darüber in Dingler's polyt. Journ. 1893.

sein; man wird vorher nur feststellen müssen, in welcher Weise die Durchlässigkeit des Glases für strahlende Wärme durch Eisenoxyd beeinflusst wird. Dass die Absorption durch dieses Oxyd nur wenig erhöht wird, dafür sprach bereits ein Vorversuch.

Es liegt in meiner Absicht, das Verhalten des Eisens zum Glase später eingehender zu studiren und dann meine kurze Mittheilung noch nach mancher Richtung hin zu ergänzen.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

9. *Aequipotential- und Magnetkraftlinien;* *von E. v. Lommel.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. d. Wissensch., mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Ein homogener leitender Körper werde von einem electrischen Strome durchflossen, der in zwei Punkten seiner Oberfläche ein- und austritt. Jede Stromlinie oder „Stromröhre“ ist, wie jeder lineare Leiter, von geschlossenen Magnetkraftlinien umringt, welche die Stromröhre, auf deren Axe ihre Ebenen überall senkrecht stehen, alle in demselben Sinne gleichsam umfließen. Auf einer Fläche gleichen Potentials, welche sämtliche Stromröhren rechtwinkelig schneidet, grenzen die elementaren Magnetströmchen benachbarter Stromröhren unmittelbar aneinander und heben sich durch die ganze Aequipotentialfläche gegenseitig ganz oder theilweise auf, ausgenommen da, wo die Aequipotentialfläche die Oberfläche des leitenden Körpers längs einer *Aequipotentiallinie* rechtwinkelig durchschneidet. Hier fließen sie zu einem einzigen Strome magnetischer Kraft zusammen, welcher den Rand der Aequipotentialfläche in demselben Sinne wie jene elementaren Magnetströmchen umkreist. Jede Aequipotentiallinie ist daher eine auf der Oberfläche des Leiters verlaufende in sich zurückkehrende *Magnetkraftlinie*. Diese Magnetkraftlinien, also auch die Aequipotentiallinien, lassen sich, wie ich bereits gezeigt habe¹⁾, auf einer durchströmten ebenen Platte durch aufgestreute Eisenfeile sichtbar machen.

Wir nennen *Stromfläche* jede Fläche, welche durch eine stetige Aufeinanderfolge von Stromlinien gebildet wird. Durch jede Stromlinie lassen sich alsdann unendlich viele Stromflächen legen, welche alle auf den Aequipotentialflächen senkrecht stehen und sämmtlich durch die beiden Electrodenpunkte hindurchgehen. Aus dieser unendlichmal unendlichen Fülle von Stromflächen kann man nun durch Festsetzung gewisser

1) Lommel, Sitzungsber. 22. p. 371. 1892; Wied. Ann. 38. p. 462. 1893.

Merkmale einzelne Schaaren herausheben, welche für die weitere Betrachtung besonders bequem sind, wie z. B. diejenige Schaar, welche die Körperoberfläche, die ja stets eine Stromfläche ist, in sich enthält und sich beiderseits an sie anschliesst. Eine zweite Schaar bilden die Stromflächen, welche sich in der geraden Verbindungslinie der Electroden (die eine Stromlinie ist, und auch dann als solche aufzufassen ist, wenn sie ganz oder theilweise ausserhalb der leitenden Körpermasse verläuft) schneiden. Je eine Fläche der einen und eine Fläche der anderen Schaar schneiden sich in einer Stromlinie, und die beiden Schaaren von Flächen zerlegen den Raum in Stromröhren.

Wie einerseits die Körperoberfläche stets eine Stromfläche ist, so kann andererseits jede Stromfläche als Begrenzungsfläche des Leiters gewählt werden. Man kann daher durch Schnitte, die längs Stromflächen geführt werden, Stücke des Körpers abtragen, oder ihm von Stromflächen begrenzte Stücke anfügen, ohne dass in dem übrigbleibenden oder in den neu hinzugekommenen Körpertheilen die Gestalt und Lage der Aequipotentialflächen und der Stromlinien eine Aenderung erfährt. Kennt man daher für irgend einen Körper diese Flächen und Linien, so kennt man sie auch für eine Unzahl von Körperformen, die sich auf die angegebene Weise aus dem gegebenen Körper bilden lassen.

Betrachten wir z. B. den unendlichen Raum als mit leitender Masse erfüllt, so ist unmittelbar ersichtlich, dass in diesem allseitig unbegrenzten Leiter die Aequipotentialflächen Rotationsflächen um die Verbindungslinie der Electroden als Axe, und sämtliche Meridianebenen Stromflächen sind. In jeder Meridianebene bieten die Aequipotential- und Stromlinien ein ähnliches Bild dar, wie die beiden Systeme zu einander rechtwinkliger Kreise in Fig. 1 p. 542. Nur sind die Aequipotentiallinien in diesem Falle nicht Kreise, sondern Curven, welche der Gleichung $1/r - 1/r' = \text{Const.}$ genügen (wenn r und r' die Entfernungen eines Punktes der Ebene von den Electrodenpunkten A und B bezeichnen), und die Stromlinien sind die dazu senkrechten Trajektorien. Lässt man beide Systeme von Curven um die Axe AB rotiren, so erzeugen die ersteren die Aequipotentialflächen, die letzteren eine Schaar von Stromflächen,

welche mit den Meridianebenen zusammen den Raum in Stromröhren zerschneiden. Jede dieser Stromflächen kann als Oberfläche eines Körpers angenommen werden, den sie aus der leitenden Masse herauschneidet und gegen den übrigen nun als nichtleitend anzunehmenden Raum abgrenzt. Aus jedem so entstandenen Körper kann durch zwei Meridianebenen eine Schnitze herausgeschnitten oder es kann der Körper durch eine Meridianebene halbiert werden. Man kann ferner innerhalb eines solchen Körpers durch eine zweite jener Stromflächen Hohlräume bilden und so z. B. schalenförmige Körper erhalten, überhaupt die mannigfaltigsten Körperformen, soweit sich deren Oberflächen mittels der von den gegebenen Aequipotentialflächen bedingten Stromlinien bilden lassen.

Will man dagegen die Strömung in einem gegebenen leitenden Körper kennen lernen, so hat man zunächst die zugehörigen Aequipotentialflächen zu finden, welche die Oberfläche des Körpers, die ja stets eine Stromfläche ist, rechtwinkelig schneiden. Denkt man sich den Körper um die Verbindungslinie AB der beiden Electroden gedreht, so wird, da seine Lage in Beziehung zu den Electroden die nämliche bleibt, die Strömung nicht geändert. Bei dieser Drehung beschreibt jeder Punkt einer Aequipotentiallinie, indem er auf der zugehörigen Aequipotentialfläche bleibt, einen Parallelkreis um die Drehungsaxe AB . Die Aequipotentialflächen sind also auch in diesem Falle Rotationsflächen um diese Axe.

Betrachten wir z. B. eine Kugel mit beliebig auf ihrer Oberfläche gelegenen Electrodenpunkten A und B . Man weiss, dass jeder Kreis, welcher durch A und B geht, von allen Kreisen orthogonal geschnitten wird, deren Mittelpunkte in die Verlängerung der Geraden AB fallen, und welche diese Gerade in Punkten schneiden, die zu den Punkten A und B harmonisch liegen ($AE:AF = BE:BF$, Fig. 2; in Fig. 1 stellen bekanntlich jene Kreise, welche durch die Electrodenpunkte A und B gehen, die Stromlinien, diese Kreise die Aequipotentiallinien für eine unbegrenzte ebene Platte dar). Dreht sich nun das erstere System von Kreisen um die in der Mitte von AB errichtete Senkrechte CD , so erzeugt jeder Kreis eine durch A und B gehende Kugelfläche, welche von allen Kugeln, die durch Rotation des zweiten Systems von

Kreisen um AB entstehen, rechtwinkelig geschnitten wird. Lässt man nämlich zwei beliebige Kreise der beiden Systeme, die sich in P und Q (Fig. 2) rechtwinkelig schneiden, um die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte O und M rotiren, so erzeugen sie die nämlichen Kugelflächen, als wenn man den Kreis M für sich um AB , den andern O für sich um CD rotiren lässt, und man sieht, dass die beiden Kugeln längs der Kreislinie, in welcher sie sich schneiden, ringsum aufeinander senkrecht stehen. Die Kugelflächen des zweiten Systems sind daher die zu jeder Kugel des ersten Systems gehörigen Aequipotentialflächen, und jede Kugelfläche, welche durch die Electroden A und B geht, ist eine zu den aequipotentialen Kugeln gehörige Stromfläche und kann daher als

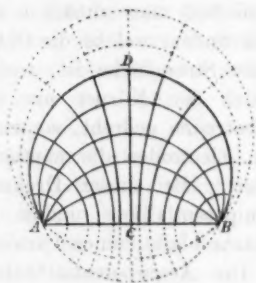


Fig. 1.

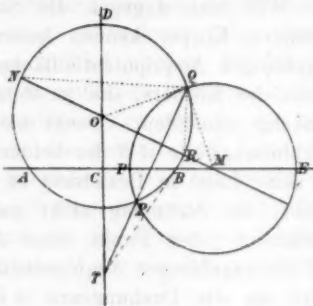


Fig. 2.

Begrenzungsfläche eines leitenden Körpers angenommen werden. Hiernach ist aber die Frage nach den Aequipotential- und Stromlinien auf einer Kugelfläche mit zwei beliebig auf ihr angebrachten Electroden ohne Rechnung beantwortet. Die Linien gleichen Potentials ergeben sich nämlich als Kreise, deren Ebenen sich alle in der Durchschnittslinie der in den Electrodenpunkten an die Kugel gelegten Tangentialebenen schneiden. Denn legt man an den Kreis O (Fig. 2) im Punkte B eine Tangente, welche die verlängerte CD in T schneidet, zieht durch T eine beliebige Secante TPQ , fällt auf diese von O aus eine Senkrechte, welche den Kreis in N und R , die Verlängerung von AB in M trifft und verbindet M und O mit Q , so ist, wenn man den Winkel MOQ mit φ bezeichnet, der Winkel $OQP = 90^\circ - \varphi$ und der Winkel $OMQ = W$. $ORQ = W$;

$ONQ = \frac{1}{2}(180^\circ - \varphi) - \frac{1}{2}\varphi = 90^\circ - \varphi$, folglich der Winkel $MQP = \varphi$. Es ist demnach Winkel $MQO = W. OQP + W. MQP = 90^\circ - \varphi + \varphi = 90^\circ$, d. h. jeder von einem so bestimmten Punkt M der Geraden AB mit dem Radius MQ beschriebene Kreis schneidet den Kreis O in Q (und P) rechtwinkelig, nach welchem Punkte Q des Kreisumfanges von T aus die Secante TQ auch gezogen wurde. Umgekehrt müssen alle durch die Schnittpunkte P und Q des Kreises O mit jedem der zu ihm orthogonalen Kreise, deren Mittelpunkte auf der verlängerten AB liegen, gezogenen Secanten durch den Punkt T gehen. Es müssen demnach auch im Raume alle Ebenen, welche durch diese Secanten senkrecht zur Ebene der Zeichnung gelegt werden und die Kreise enthalten, längs welchen die Kugel O von der Schaar der zu ihr orthogonalen Kugeln M geschnitten wird, durch die in T auf der Ebene der Figur errichtete Senkrechte gehen, in welcher sich die in A und B an die Kugel O gelegten Tangentialebenen begegnen. Auf dasselbe System von Aequipotentiallinien führt natürlich auch die analytische Behandlung der Aufgabe.¹⁾ — Die Stromlinien auf unserer Kugelfläche sind diejenigen Kreise, in welche eine durch die Verbindungsgrade der Electroden gehende Schaar von Ebenen die Kugelfläche schneidet. Da diese Ebenen Stromflächen sind, so kennt man auch die Strömung für jedes durch eine solche Ebene von der Kugel abgetrennte Segment, sowie für jede durch zwei solche Ebenen aus ihr herausgeschnittene Kugelschnitze. Nimmt man zur Begrenzung noch die kugelförmigen Stromflächen hinzu, die sich alle in dem Kreise schneiden, der in der durch AB senkrecht zu CD gelegten Ebene, die ebenfalls eine Stromfläche ist, um C mit dem halben Electrodenabstand als Radius beschrieben ist, so lassen sich schalenförmige Körper bilden, die innen und aussen durch Kugelflächen begrenzt sind und für welche ebenfalls der Verlauf ihrer Strom- und Aequipotentiallinien bekannt ist.

Aehnliche Ueberlegungen zeigen, dass bei einem geraden Kreiscylinder mit Electroden an den Endpunkten seiner Axe

1) Boltzmann, Sitzungsber. d. Wiener Akad., math.-naturw. Klasse. 52. p. 214. 1865.

auf der Mantelfläche die Erzeugenden des Cylinders Stromlinien, die Parallelkreise Aequipotentiallinien sind, während auf den kreisförmigen Stirnflächen die Aequipotentiallinien von den Electrodenpunkten aus beschriebene concentrische Kreise, die Stromlinien Radien derselben sind.

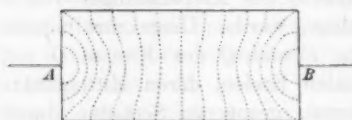


Fig. 3.

Von dem Verlaufe der Aequipotentialflächen im Innern des Cylinders erhält man, wenn auch nur empirisch, eine Vorstellung durch Aufstreuen von Eisenfeilen auf die Ebene eines durch die beiden Electroden gelegten Schnittes. Die Feilspäne ordnen sich auf dieser Ebene in Linien von der in Fig. 3 angedeuteten Gestalt. Diese Linien stehen überall senkrecht zum Umfang des Rechteckes, nur die durch die Ecken gehenden machen hiervon eine, jedoch nur scheinbare, Ausnahme. Bei physischen Platten oder Körpern gibt es nämlich keine mathematisch scharfen Ecken und Kanten, sondern dieselben sind in Wirklichkeit mehr oder weniger abgerundet, und die Aequipotentiallinien stehen zu diesen Abrundungen senkrecht.

Aquipotentialflächen im Innern des Cylinders erhält man, wenn auch nur empirisch, eine Vorstellung durch Aufstreuen von Eisenfeilen auf die Ebene eines durch die beiden

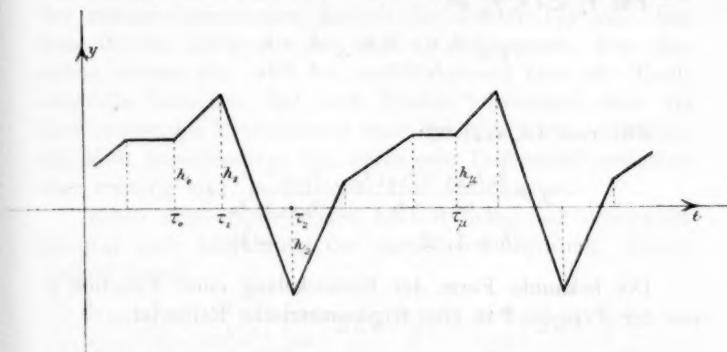
B
S
a
g
u
k

fig
ei
ha
A
F
N
m
le
hi

au
lin

10. Zerlegung geradliniger Schwingungsfiguren; von O. Krigar-Menzel.

Unter den graphischen Figuren, welche die periodischen Bewegungen einzelner Punkte von gestrichenen und gezupften Saiten darstellen, spielen diejenigen eine wichtige Rolle, welche aus geradlinigen Strecken verschiedener Neigung zusammengesetzt sind; diese sind nämlich einer einfachen Ausmessung und analytischen Darstellung directer zugänglich, als die krummlinigen. Es kommt bei der Analyse solcher Schwingungs-



figuren meist darauf an, dieselben in eine Superposition von einfachen Sinuswellen, entsprechend dem Grundton und dessen harmonischen Obertönen, aufzulösen. Mathematisch wird diese Aufgabe durch die Darstellung der vorgeschriebenen periodischen Function in Form einer Fourier'schen Reihe gelöst.

Da ich beim Studium der Saitenbewegungen oft in die Nothwendigkeit solcher Entwicklungen versetzt bin, habe ich mir eine stets gebrauchsfertige Formel hergestellt, welche vielleicht auch anderen Rechnern nützlich sein kann, und deshalb hier in Kürze abgeleitet werden soll.

Gegeben ist ein periodischer Linienzug, dessen Periode aus μ unter willkürlichen Winkeln aneinander gesetzten geradlinigen Strecken besteht, wie ihn obenstehende Figur zeigt.

Die Form dieser gebrochenen Linien können wir dadurch bestimmen, dass wir die Coordinaten sämtlicher Eckpunkte im Bereiche einer Periode messen und angeben. Dieselben seien:

Abscissen: $\tau_0 \ \tau_1 \ \tau_2 \ \dots \ \tau_\mu$

Ordinaten: $h_0 \ h_1 \ h_2 \ \dots \ h_\mu$

Das ganze Intervall $\tau_\mu - \tau_0 = T$ ist die Länge einer Periode; wegen der continuirlichen Fortsetzung des Linienzuges muss $h_\mu = h_0$ sein.

Bezeichnen wir die Abscissen mit t , die Ordinaten mit y , so ist die Function $y(t)$, welche durch diesen Linienzug graphisch dargestellt wird, in den verschiedenen Theilintervallen durch folgende analytische Ausdrücke gegeben.

Für $\tau_0 < t < \tau_1$ ist

$$y = \frac{h_0 \tau_1 - h_1 \tau_0}{\tau_1 - \tau_0} + \frac{h_1 - h_0}{\tau_1 - \tau_0} \cdot t$$

Für $\tau_b < t < \tau_{b+1}$ ist

$$y = \frac{h_b \tau_{b+1} - h_{b+1} \tau_b}{\tau_{b+1} - \tau_b} + \frac{h_{b+1} - h_b}{\tau_{b+1} - \tau_b} \cdot t$$

$$(b = 1, 2, \dots, \mu - 1).$$

Die bekannte Form der Entwicklung einer Function y von der Periode T in eine trigonometrische Reihe ist:

$$y = \frac{1}{2} A_0 + \sum_{a=1}^{\infty} A_a \cos 2 a \pi \frac{t}{T} + \sum_{a=1}^{\infty} B_a \sin 2 a \pi \frac{t}{T}.$$

Dabei sind die Coefficienten bestimmt durch die Gleichungen:

$$A_a = \frac{2}{T} \int_{\tau_0}^{\tau_\mu} y \cdot \cos 2 a \pi \frac{t}{T} \cdot dt$$

und

$$B_a = \frac{2}{T} \int_{\tau_0}^{\tau_\mu} y \cdot \sin 2 a \pi \frac{t}{T} \cdot dt.$$

Diese Integrale zerfallen, entsprechend den μ geradlinigen Strecken, in μ Summanden mit den Grenzen $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_\mu$.

Wir wollen die von τ_b bis τ_{b+1} reichenden Antheile bilden und durch $A_a^{(b)}$ und $B_a^{(b)}$ bezeichnen. Es ist dann in einer ohne weiteres verständlichen kurzen Schreibart:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} A_a^{(b)} \\ B_a^{(b)} \end{matrix} \right\} &= \frac{2}{T} \frac{h_b \tau_{b+1} - h_{b+1} \tau_b}{\tau_{b+1} - \tau_b} \int_{\tau_b}^{\tau_{b+1}} \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{t}{T} dt \\ &+ \frac{2}{T} \frac{h_{b+1} - h_b}{\tau_{b+1} - \tau_b} \int_{\tau_b}^{\tau_{b+1}} t \cdot \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{t}{T} dt. \end{aligned}$$

Die auftretenden Integrale sind leicht auszurechnen. Dabei tritt im ersten Integral und in dem durch partielle Ausführung des zweiten gewonnenen Antheil der Factor $1/a$ auf. Um diese Glieder haben wir uns nicht zu bekümmern, denn dieselben müssen sich doch bei der Summirung über alle Theilintervalle fortheben; hat doch Stokes¹⁾ bewiesen, dass die Coefficienten bei Entwicklung einer Function, wie die unserige, die selbst keine Sprünge hat, deren erste Differentialquotienten aber unstetig sind, proportional $1/a^2$ fortschreiten.

Einen dementsprechenden Antheil liefert nur das zweite Integral nach Ausführung der partiellen Integration. Dieser Antheil lautet:

$$\frac{h_{b+1} - h_b}{\tau_{b+1} - \tau_b} \cdot \frac{T}{2 a^2 \pi^2} \left[\left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_{b+1}}{T} - \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_b}{T} \right].$$

Der Factor $(h_{b+1} - h_b)/(\tau_{b+1} - \tau_b)$ stellt die Tangente der Neigung der ausgewählten Strecke dar und werde deshalb durch $\operatorname{tg} \vartheta_b^{b+1}$ bezeichnet.

Bilden wir nun die Summe über sämtliche Theilintervalle von $b = 0$ bis $b = \mu - 1$, so erhalten wir als Resultat die Formel:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} A_a \\ B_a \end{matrix} \right\} &= \frac{T}{2 a^2 \pi^2} \left[\operatorname{tg} \vartheta_0^1 \cdot \left(\left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_1}{T} - \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_0}{T} \right) \right. \\ &+ \operatorname{tg} \vartheta_1^2 \cdot \left(\left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_2}{T} - \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_1}{T} \right) + \dots \\ &\left. + \operatorname{tg} \vartheta_{\mu-1}^{\mu} \left(\left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_{\mu}}{T} - \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2 a \pi \frac{\tau_{\mu-1}}{T} \right) \right]. \end{aligned}$$

1) Cambridge Transact. 8. p. 533—584.

Bedenkt man, dass die trigonometrischen Functionen von $2\pi\tau^0/T$ und von $2\pi\tau_\mu/T (= 2\pi + 2\pi\tau_0/T)$ identisch sind, so kann man die Ausdrücke auch in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} A_a \\ B_a \end{matrix} \right\} &= \frac{T}{2a^2\pi^2} \left[(\operatorname{tg} \vartheta_{\mu-1}^\mu - \operatorname{tg} \vartheta_0^1) \cdot \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2a\pi \frac{\tau_0}{T} \right. \\ &\quad + \operatorname{tg} \vartheta_0^1 - \operatorname{tg} \vartheta_1^2 \cdot \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2a\pi \frac{\tau_1}{T} + \dots \\ &\quad \left. + (\operatorname{tg} \vartheta_{\mu-2}^{\mu-1} - \operatorname{tg} \vartheta_{n-1}^\mu) \cdot \left\{ \begin{matrix} \cos \\ \sin \end{matrix} \right\} 2a\pi \frac{\tau_{\mu-1}}{T} \right]. \end{aligned}$$

(Diese Formeln passen nicht auf das unperiodische Glied der Reihenentwicklung; dieses ist vielmehr:

$$\frac{1}{2} A_0 = \frac{1}{T} \cdot \int_{\tau_0}^{\tau_\mu} y \cdot dt,$$

und stellt den Mittelwerth der Erhebungen der Figur über die t -Axe dar. Dasselbe ist meist ohne Interesse und kann durch geeignete Lage der t -Axe stets gleich Null gemacht werden.)

Hiernach ist es leicht, für jede aus geradlinigen Strecken zusammengesetzte und ausgemessene Schwingungsfigur die Coefficienten der Reihe: das sind die Amplituden der Partialschwingungen, zu berechnen. Häufig kann man durch geeignete Wahl des Anfangspunktes τ_0 die Zerlegung noch so vereinfachen, dass entweder alle $A_a = 0$ werden (kehrgleiche Figuren), oder alle $B_a = 0$ werden (spiegelgleiche Figuren). Der Zeitpunkt τ_0 braucht keinem wahren Knick der Figur zu entsprechen, denn die Möglichkeit $\operatorname{tg} \vartheta_{\mu-1}^\mu = \operatorname{tg} \vartheta_1^0$ ist in unserer Rechnung nicht ausgeschlossen.

Berlin, Mai 1893.

10. *Hertz'sche Versuche in objectiver Darstellung
und der Hochspannungsaccumulator;
von L. Zehnder.*

Im vergangenen Jahre zeigte ich in diesen Annalen¹⁾, wie sich die Hertz'schen Versuche mit Strahlen electricischer Kraft objectiv sehr schön darstellen lassen. Die Methode der objectiven Darstellung mit Hülfe eines Hochspannungsaccumulators (von 600 Planté-Elementen) hat unzweifelhaft allen Physikern, welche, durch Freiburg hindurchreisend, die Versuche gesehen haben, ganz ausnehmend wohl gefallen; weil aber auch von anderen Seiten her zu solchen Versuchen dienende Entladungsröhren vom hiesigen Glasbläser bezogen worden sind, so dass diese Methode in der That Anklang gefunden zu haben scheint, so halte ich es nicht für überflüssig, meine seitherigen Erfahrungen bei der Ausführung solcher Versuche in Nachfolgendem niederzulegen.²⁾

Zuerst will ich bemerken, dass wahrscheinlich alle Hertz'schen Versuche mit electricischen Schwingungen, bei welchen in der Funkenstrecke eines secundären Leiters Fünkchen sichtbar werden oder nicht, je nach Wahl der Versuchsanordnung, auch nach den von mir veröffentlichten Methoden objectiv dargestellt werden können. Ich habe mich darauf beschränkt, mit einem Secundärleiter, dessen beide aus 0,5 mm dickem Blech gebildete Hälften je 27 cm lang und 5 cm breit waren³⁾, die Reflexion des aus dem Primärspiegel austretenden Strahles im Luftraume an ebener Wand für objective Darstellung einzurichten, bei welcher ich ausser dem an der Wand liegenden noch zwei andere Knoten nachzuweisen im Stande war. Ganz besonders schön aber präsentirt sich die

1) Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 77. 1892.

2) Bei Anlass der 65. deutschen Naturforscherversammlung in Nürnberg gedenke ich solche Hertz'sche Versuche in objectiver Darstellung vorzuweisen.

3) Vergl. Klemenčič und Czermak, Wien. Sitz.-Ber. 101. (II a.) p. 935. 1892.

von Hrn. Boltzmann zuerst angegebene Versuchsanordnung¹⁾, nach welcher ein Strahl electricischer Kraft durch zwei plane Spiegel *A* und *B* (Fig. 1) getheilt und in den secundären Spiegel hinein reflectirt wird. Im letzteren kommen somit zwei verschiedene von einer Quelle stammende Strahlen an, welche im Allgemeinen, je nach dem ihnen ertheilten Gangunterschied, einen Phasenunterschied besitzen und demzufolge mit einander interferiren. Der Versuch bildet also in gewisser Beziehung ein Analogon zu dem Fresnel'schen Spiegelversuche. Ohne Mühe gelang es mir nun, bei Parallelverschiebung des Spiegels *B* von vorn nach hinten oder umgekehrt, am feststehenden Spiegel *A* vorbei, in der Entladungsröhre acht Mal die Accumulatorenentladung zum Erscheinen, sieben Mal dieselbe zum Verschwinden zu bringen, d. h.



Fig. 1.

7 Minima der Interferenzwirkungen auf die Focallinie des secundären Spiegels nachzuweisen, den in Fig. 1 punktirt eingezeichneten Spiegelstellungen entsprechend. Möglicherweise hätte ich noch weitere solche Minima erhalten können, wenn der damals zur Verfügung stehende Raum grössere Abstände der reflectirenden Blechtafeln von den parabolischen Spiegeln zugelassen hätte.

Ganz hübsch ist noch der Versuch, den Secundärleiter (mit der Entladungsröhre) auf separatem Stativ zu befestigen und ihn mit diesem im Inneren des Secundärspiegels zu verschieben. Man erkennt sofort, dass die Entladungsröhre auf-

1) Dieselbe wurde von den Hrn. Klemenčič und Czermak (l. c.) veröffentlicht, welche mit ihr eine Reihe von sehr interessanten Untersuchungen ausgeführt haben.

leuchtet, wenn der Secundärleiter in der Fokallinie dieses Spiegels, dass sie dunkel bleibt, wenn derselbe ausserhalb jener Fokallinie aufgestellt wird. Indessen scheinen sich doch vor einem parabolischen Cylinderspiegel ähnlich wie vor einer ebenen reflectirenden Wand in geringem Masse noch stehende Wellen mit Knoten und Bäuchen auszubilden; wenigstens leuchtete meine Röhre noch an einer zweiten Stelle im Inneren des Secundärspiegels auf, welche Stelle dem zweiten vor der Wand liegenden Bauche stehender Wellen entsprochen haben mag.

Die Vorweisung der Hertz'schen Versuche ist vielleicht hie und da, ganz besonders in einem stark gefüllten Auditorium, nicht recht gelungen, wenn dieselben vom Vortragenden noch so gut vorbereitet waren. Ein solches Misslingen kann die im Auditorium während eines längeren Vortrages stark zunehmende Luftfeuchtigkeit herbeiführen, welche hauptsächlich die Wirksamkeit der Primärfunken zu beeinträchtigen vermag. Man erkennt dies daran, dass die Primärfunken das kräftige scharfe Knallen verlieren. Nun lassen sich zwar die Hertz'schen Versuche oft noch mit den schwächer wirksamen Funken anstellen, wenn man nur die Spiegel einander genügend nähert; war sodann der häufig schliessende Deprez-Interruptor eine Zeit lang in Thätigkeit, so verschwindet der Wasserbeschlag auf dem Primärleiter zum Theil und es kehrt die frühere Wirksamkeit wieder zurück. Zweckmässiger ist indessen das Verfahren, welches ich jüngst bei einer Demonstration der Versuche angewandt habe: die primären Leiterhälften über einem Bunsenbrenner unmittelbar vor Beginn der Versuche genügend zu erwärmen und dadurch die Feuchtigkeit zu vertreiben. In neuester Zeit umgab ich den Primärleiter mit einem etwas weiten rings geschlossenen Pappdeckelgehäuse, in welches ich vor Beginn der Versuche ein kleines Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure stellte; nach vorn besitzt dies Gehäuse ein Glasfenster, durch welches die Primärfunken beobachtet werden können. Durch diese Vorrichtung wird vermuthlich das Misslingen wegen der atmosphärischen Feuchtigkeit ebenfalls gründlich vermieden sein.¹⁾

1) Vergl. auch Sarasin und De la Rive, Arch. de Genève 28. p. 306. 1892 (Primärfunken in Oel statt in Luft).

Von Zeit zu Zeit tritt, wie schon von Hrn. Hertz erwähnt worden ist, ein plötzliches Unwirksamwerden der Primärfunken auf, was an dem Aufhören des scharfen Knallens wahrgenommen wird; nach einiger Zeit hört diese Periode des Unwirksamseins von selbst wieder auf, oft aber dauert sie sehr lange. Ich habe bis dahin die Wirksamkeit stets sofort wieder herstellen können, indem ich mit der Hand oder mit einem Pappeblatt während des Functionirens des Deprez-Interruptors in unmittelbarer Nähe der Primärfunken kräftig fächerte. Dadurch nämlich, dass ein solches Unwirksamwerden stets vorübergehend eintrat, wenn ich die gegen einander gekehrten Stellen der primären Leiterhälften — an welchen die Priestley'schen Figuren sich bilden — mit gewissen Substanzen, beispielsweise mit einem zur Einstellung dienenden Holzkeile, berührt hatte, kam ich auf den Gedanken, es seien möglicherweise kleine Spuren von Verunreinigungen an jenem Unwirksamwerden der Primärfunken schuld; solche Fremdkörperchen werden offenbar während des primären Funken-spieles electricisirt, zwischen den Electroden hin- und hergeworfen, und sie können den Raum, in welchem die Primärfunken zu Stande kommen, nicht mehr so leicht verlassen, weil ihnen kaum ein Impuls dazu gegeben wird; ausser etwa, wenn sie im electricischen Funken zum Verdampfen gebracht werden. Erzeugt man aber im betreffenden Raume eine kräftige Luftströmung, so wird dieselbe jene Fremdkörperchen zu entfernen im Stande sein.

Ein häufiges Putzen des Primärleiters mag für quantitative Versuche sehr wichtig sein; bei meinen qualitativen dagegen hielt ich es nicht für nöthig, denn ohne solches Putzen habe ich nicht nur Stunden, sondern Tage lang genügende Wirkungen erzielt, obgleich meine Primärfunken nicht zwischen Platinelectroden (nach Hrn. Klemenčič) entstanden.

Die schönsten Ergebnisse, über die ich in meiner oben erwähnten Arbeit berichtete, habe ich mit der letzten der von mir selbst hergestellten Entladungsröhren erhalten. Bevor ich aber jene Arbeit niederschrieb, liess ich durch den Glasbläser nach dem Muster meiner Röhre eine andere solche ausführen, pumpte dieselbe aus, führte Natrium hinein und erhielt mit dieser Röhre ohne weiteres beinahe vollkommen die-

selbe Empfindlichkeit, wie mit meiner ursprünglichen Entladungsröhre, und Entladungen in ganz ähnlichem geschichtetem Lichte. Ich hielt mich darnach für berechtigt, jene Arbeit so zu publiciren, wie es geschehen ist, indem ich glaubte, der Fabrikation der Röhren durch den Glasbläser ständen nun keine Schwierigkeiten mehr im Wege. Indessen hatte ich mich getäuscht. Als Bestellungen auf solche Entladungsröhren bei Hrn. Kramer einliefen, wollte die Herstellung derselben nicht mehr gelingen. Erst nach langem Suchen erkannte ich, dass mehr oder weniger zufällige Erweiterungen der von mir selbst geblasenen Röhren, welche der Glasbläser als unnöthig weggelassen hatte, bei den früheren Röhren doch von wesentlicher Bedeutung sein mussten. Ich fand nämlich, dass der Widerstand, welcher der Glimmentladung entgegengesetzt wird, für die Hertz'schen Electroden ein möglichst geringer, für die beiden zur Accumulatorenentladung dienenden Hauptelectroden dagegen ein möglichst grosser sein müsse. Dazu kommt andererseits für die Hertz'schen Electroden die Bedingung, dass dieselben in sehr kleinem Abstände von einander stehen müssen; und endlich kann der Abstand der beiden Hauptelectroden nicht grösser oder der Rohrdurchmesser nicht kleiner gewählt werden, als dass die verfügbare Accumulatorenatterie noch die Entladung zu Stande kommen lässt. Zur Erfüllung aller dieser Bedingungen habe ich Röhren von 7 mm lichtem Durchmesser verwenden und da, wo die Electroden eingeschmolzen sind, Kugeln von passender Weite anblasen lassen.

Während ich mit solchen von mir hergestellten Röhren nicht nur die für die Versuche gewünschte Empfindlichkeit, sondern auch öfters, so wie früher, schön geschichtetes Licht erhielt, ist dies letztere dem Glasbläser leider noch bei keiner einzigen Röhre gelungen. Seine Röhren lassen sich für die Versuche sehr gut verwenden; in letzter Zeit hat derselbe etwa acht Röhren nach einander fertiggestellt, ohne dass eine einzige derselben sich als untauglich erwiesen hätte; dieselben leuchten sogar zum Theil viel heller, als meine Röhren: aber die Schichtung zeigen sie nicht, und trotz vielfacher lange andauernder Bemühungen habe ich bis jetzt den Grund des Ausbleibens der Schichtung bei seinen Röhren nicht herausfinden können.

Die vom Glasbläser bis dahin gelieferten Entladungsröhren zeigen noch eine andere Eigenthümlichkeit: Regulirt man die zugeschalteten Widerstände so, dass beim Einsetzen der Primärfunken die Accumulatorenentladung in der Röhre gleichfalls einsetzt, bei der Unterbrechung der Primärfunken die Entladungsröhre wieder zu leuchten aufhört, so sind bei einzelnen Röhren die passenden Widerstände ziemlich sorgfältig aufzusuchen; und manchmal ist auch das dabei erhaltene Glimmlicht kein sehr helles. Will man nun aber mit der Entladungsröhre die Hertz'schen Versuche selber ausführen, indem man den das Inductorium speisenden Strom bleibend schliesst und also den Deprez-Interruptor beständig spielen lässt, so genügt eine weit rohere Einstellung der zugeschalteten Widerstände, und das Licht der Entladungsröhre kann bedeutend heller gemacht werden als zuvor, ohne dass diese ihre grosse Empfindlichkeit, z. B. gegen das Eintreten des Experimentirenden in den Strahl, verlöre. Demnach reagiren diese Entladungsröhren weit empfindlicher auf Aenderungen, welche an dem vom Primärspiegel ausgehenden Strahl electrischer Kraft durch Hineinstellen von Leitern in denselben vorgenommen werden, als auf das völlige Verschwinden dieses Strahles durch *bleibende* Unterbrechung des primären Funkenspiels, welch' letztere bei meinen Versuchen nicht durch den Deprez-Interruptor, vielmehr durch einen besonderen Quecksilberunterbrecher besorgt wurde.

Die erste von mir mit Natriumeinführung hergestellte Entladungsröhre hat nach langer Zeit nicht mehr richtig functioniren wollen, möglicherweise, weil ich bei meinen Versuchen häufig unabsichtlich directe kräftige Entladungen des Ruhmkorff's durch dieselbe hatte hindurchgehen lassen, bei welchen Entladungen die Röhre ihrer ganzen Länge nach hell aufleuchtete. Durch Umwechseln der Hauptelectroden, dadurch also, dass ich die frühere Anode der Entladungsröhre zur Kathode machte und umgekehrt, erhielt die Röhre ihre frühere Wirksamkeit wieder. Aus dieser und aus den oben mitgetheilten Eigenthümlichkeiten solcher Entladungsröhren geht hervor, dass bei denselben noch manche dunkle Punkte sich befinden, die aufzuklären mir bis dahin nicht gelungen ist.

In meiner mehrfach erwähnten früheren Arbeit habe ich eine Methode der objectiven Darstellung Hertz'scher Versuche ohne Verwendung eines Hochspannungsaccumulators angegeben. Zum Abnehmen eines den Strom dieses Accumulators dort ersetzenden Zweigstromes vom Ruhmkorff verwende man indessen statt der damals vorgeschlagenen Spitze bez. statt eines Stanniolblattes einen einfachen Draht¹⁾, den man auf die Länge von einigen Decimetern dem einen Zuleitungsdrahte des Hertz'schen Primärleiters parallel legt (Fig. 2). Man erhält in dieser Weise weit kräftigere Zweigströme, ohne jenen Draht der Ruhmkorffleitung so sehr nähern zu müssen, dass man directe Entladungen des Ruhmkorffs nach demselben zu befürchten braucht, was immer für die Entladungsröhre nachtheilig wäre. Vor-sichtshalber habe ich jenen Draht in eine dickwandige Glasröhre *G* eingeschlossen, um jedes Funkenüberschlagen möglichst zu verhindern. Erwähnenswerth ist vielleicht noch, dass auch diese Methode

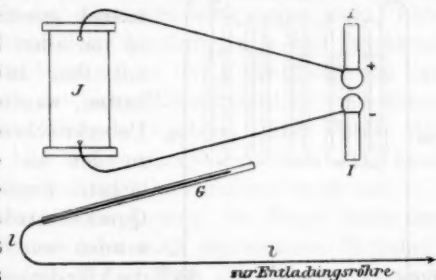


Fig. 2.

objectiver Darstellung *ohne* den Hochspannungsaccumulator nicht einen absolut verdunkelten Raum notwendig voraussetzt, vielmehr gelingt die Darstellung in einem nur so stark verdunkelten Raume, dass in demselben alle Manipulationen des Experimentirenden eben noch gut zu sehen sind.

Eine vom Glasbläser bezogene Entladungsröhre wird man leicht in zweierlei Weise einer vorläufigen Prüfung unterziehen können: erstens soll ein Natriumspiegel in derselben sichtbar sein, und zweitens sollen bei nahe zusammengeschobenen parabolischen Spiegeln die Hertz'schen Secundärfunkchen selbst, ohne Anschluss des Accumulators, im Innern der Röhre als deutliches Glimmlicht erscheinen, nicht als helle scharf ab-

1) Vgl. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 90. 1892; die zur Entladungsröhre führende Leitung *l* werde nicht unnöthig lang gemacht!

gegrenzte Fünkchen; denn in letzterem Falle wäre die Röhre voll Luft geworden.

Für meine Bestrebungen, die Hertz'schen Versuche mit Hülfe der Accumulatorenentladung objectiv darzustellen, liess mir Hr. Prof. Warburg die Wahl, entweder seinen eigenen neueren in gutem Zustande befindlichen Accumulator von 600 Planté-Elementen mitzubেনutzen oder statt dessen einen alten vor etwa sieben Jahren hergestellten Accumulator von 1000 solchen Elementen mir wieder herzurichten, zu meiner

nachherigen ausschliesslichen Verfügung. Obwohl dieser letztere Accumulator bereits ausser Gebrauch gesetzt worden war, weil er von allen Praktikanten, welche mit ihm zu arbeiten versucht hatten, wegen des unaufhörlichen Ueberkriechens der Schwefelsäure zu den an die Bleistreifen gelötheten Kupferdrähten und in die Quecksilbernäpfchen aufgegeben worden war, entschied ich mich doch für denselben, in der Erwägung, dass ich an einem alten reparatur-

bedürftigen Accumulator eher Erfahrungen zu machen im Stande sein werde, als an einem neuen noch tadellos functionirenden.

Die Ursache des Ueberkriechens der Säure war mir denn auch bald klar: Der betreffende Accumulator hat nämlich die nebenstehend skizzirte Construction (Fig. 3); an den Endbleien sind Kupferdrähte angelöthet, welche in Quecksilbernäpfchen tauchen. Die sämtlichen 1000 Elemente sind zu Fünfen in Gruppen verbunden, wie hier gezeichnet; diese Gruppen werden zur Ladung nebeneinander, zur Entladung, d. h. zum Gebrauche hintereinander geschaltet. Bei der Ladung und ganz besonders bei der Ueberladung steigen nun die an den Electroden sich entwickelnden Gasbläschen in die Höhe, platzen an der Flüssigkeitsoberfläche und werfen dabei kleinste Tröpfchen oft bis zu 10 cm Höhe (Linie aa in der Figur 3) über jene Oberfläche empor. Von diesen Tröpfchen fällt ein Theil

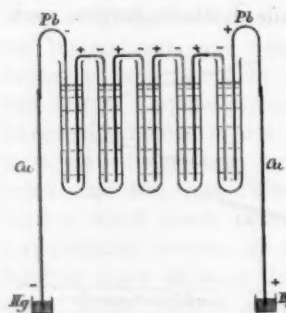


Fig. 3.

auf die Bleistreifen, und diese überziehen sich nach und nach überall, auch an den höchsten Punkten, mit einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschichte, welche dafür sorgt, dass nun alle frisch auffallenden Säuretröpfchen leicht nach allen Seiten wieder abfließen können. Demnach fließt Säure an den Endbleien auch nach aussen gegen die Löthstellen von Blei und Kupferdraht hin, längs des Kupferdrahtes hinunter, bis zu den Quecksilbernäpfchen, und in Folge dessen überzieht sich der Kupferdraht überall mit einer Sulfatschicht. Ist einmal die gesammte Bleioberfläche feucht geworden, der Kupferdraht seiner ganzen Länge nach mit einer feuchten Sulfatschichte überzogen, so wirkt das System mit Hülfe der Capillarkräfte wie ein Heber: es fließt, so lange die Flüssigkeitsoberfläche im betreffenden Elemente hoch genug steht, fortwährend Säure aus demselben hinüber gegen das bedeutend tiefer liegende Quecksilbernäpfchen, den Kupferdraht und das Quecksilber allmählich mit einer Millimeter dicker mit Säure geschwängerten Sulfatschichte überziehend. Das Putzen der angegriffenen Stellen hilft nur vorübergehend; denn schon nach etwa 14 Tagen tritt neuerdings starke Sulfatbildung auf.

Das eben erwähnte Ueberfließen der Säure hatte bei dem beschriebenen Accumulator noch den weiteren Nachtheil, dass das hölzerne Gestell, auf welchem die Elemente gelagert waren und welches den Kupferdrähten als Führung diente, allmählich sehr viel Säure in seinem Inneren aufnahm und dadurch aus einem Isolator zu einem Leiter wurde, der die Spannung des Accumulators verhältnissmässig rasch wieder verschwinden liess.

Zur Vermeidung dieses Ueberkriechens der Säure wurden manche Mittel versucht: Ueberziehen der Endbleibügel, der Löthstellen und der Kupferdrähte mit Paraffin, mit Schellack oder mit ähnlichen isolirenden Mitteln. Allein diese Isolirungen wurden bald hart, lösten sich allmählich von den Metalloberflächen ab und waren dann nicht mehr im Stande, ihren Zweck zu erfüllen.¹⁾ Ich griff daher zu einem Isolirmittel, welches beinahe gar nicht oder doch erst nach langer Zeit verhärtet, nämlich zu Vaseline. Nachdem ich von der ganzen

1) Vgl. dagegen Warburg, Wied. Ann. 31. p. 547. 1887.

Batterie 600 Elemente gründlich wieder hergestellt, gereinigt, auch das theilweise leitend gewordene Holz durch Einsetzen neuer Isolirungen verbessert hatte, rieb ich alle Bleibügel und Löthstellen der Endbleie gut mit Vaseline ein. Dabei hatte ich einen Theil derselben vor dem Einreiben gut getrocknet, den anderen Theil ohne Entfernen der Säurehaut, welche vermuthlich die Metallflächen noch bedeckte, eingerieben. Der Unterschied zeigte sich sehr bald: Schon nach etwa 14 Tagen begannen bei den letzteren wieder theilweise Sulfatbildungen an den Kupferdrähten, während die ersteren bis heute sich ausgezeichnet gehalten haben, nie mehr gereinigt werden mussten. In Folge dessen habe ich auch die letzteren Endbleie neuerdings gewaschen, getrocknet und frisch eingerieben, und nun ist auch bei diesen seither keine Reparatur mehr nöthig gewesen.

Dass das Ueberkriechen der Säure nur nach vorherigem Trocknen der Metallflächen, vor dem Einreiben derselben mit Vaseline, durch dieses verhindert werden kann, ist wohl ganz gut verständlich, weil eine schon benetzte Metallfläche Fett nicht mehr annimmt; es bleibt also trotz des Einreibens mit Fett die Säurehaut auf dem Metall und sie kann neuerdings Säure capillar in das Quecksilbernäpfchen hinüberziehen. Die zuvor getrockneten und darnach gefetteten Bleibügel nehmen dagegen die verdünnte Schwefelsäure nicht mehr an, die auf diese Bügel fallenden Tröpfchen vereinigen sich nicht zu einer zusammenhängenden Flüssigkeitsschichte, und es kann somit das Ueberkriechen der Säure, wie mein Accumulator lehrt, schon bei der in Fig. 3 skizzirten Construction eines solchen mehr als $1\frac{1}{2}$ Jahre lang, vielleicht noch viel länger, völlig verhindert werden. In der angegebenen Weise wiederhergestellt steht nun jener $8\frac{1}{2}$ Jahre alte Accumulator den neueren seither für das Institut angeschafften Accumulatoren, was seine Wirksamkeit anbetrifft, wohl in keiner Beziehung mehr nach.

Accumulatoren, welche in ähnlicher Weise wie der oben beschriebene construirt sind und welche somit denselben Nachtheil des Ueberkriechens der Säure haben, können demnach durch folgendes Verfahren wesentlich verbessert werden: Man wasche die zuvor entladenen Endbleie mit destillirtem Wasser gut aus, trockne sie, indem man sie auf über 100° erwärmt, und reibe die noch warmen Bleibügel, soweit sie aus der Säure

herausragen bis zu den Kupferdrähten, mit wenig Vaseline ein. Wenn auch die Vaseline-schichte so dünn gemacht wird, dass beim Berühren mit dem Finger sich an diesem kaum wesentliche Fettspuren zeigen, so wird doch das Ueberkriechen der Säure wie an meinem Accumulator für lange Zeit nicht mehr auftreten. Zeigen sich aber nach Jahren wieder Sulfatbildungen, so muss die Reinigung nebst Einreiben von Vaseline neuerdings vorgenommen werden; durch Ablagern von Staub und häufig wiederholtes Auffallen aufspritzender Säuretröpfchen auf die Bleibügel wird eben doch die Wirksamkeit des Vaseline nach und nach beeinträchtigt werden.

Möglicherweise ist es von grossem Vortheil, die Säureoberfläche in den Elementgläschen mit einer dünnen Oelschicht zu bedecken. Ich habe vor ungefähr einem Jahre in fünf Elementchen je zehn Tropfen Olivenöl auf die Säure gegossen, wodurch eine 1—2 mm dicke Oelschicht auf der Säureoberfläche entstand. Damit ist wohl in diesen Elementen das Aufspritzen der Säure ganz und gar vermieden, denn die bei der Ladung rasch durch die Säure aufsteigenden Gasbläschen arbeiten sich nur langsam durch das dickflüssige Oel hindurch, und wenn sie platzen, so reissen sie höchstens Oeltröpfchen, keine Säuretröpfchen in die Höhe; indessen findet auch dieses nur in geringem Grade statt, denn in der langen Versuchszeit eines Jahres hat die Dicke der Oelschicht kaum wesentlich abgenommen, ein Nachgiessen von Oel ist nicht nöthig geworden. Aber auch das Säurevolumen selbst hat sich in dieser langen Zeit kaum vermindert: Während in den übrigen Elementen alle paar Monate Säure nachgegossen werden musste, war dies bei den mit jener Oelschicht versehenen Elementen nie nöthig. Es bietet somit das Bedecken der Säureoberfläche mit einer dünnen Oelschicht sehr wichtige praktische Vortheile. Ob andererseits Nachtheile damit verknüpft sind, kann ich noch nicht beurtheilen. Ich habe bis dahin keine solchen beobachten können; vielmehr schienen jene fünf Elemente stets genau ebenso gut zu functioniren, wie alle übrigen.

Der beschriebene Accumulator zeigt noch andere Mängel, von denen ich zwei hervorheben will: Die Bleiplatten sind ungefähr ebenso lang, wie die Glasgefässe selbst. Weil sich aber beim Formiren und beim Gebrauche des Apparates oftmals

Theile von den Bleiplatten lösen und zu Boden fallen, so kann sich in den Zellen leicht ein Kurzschluss bilden, unter welchem die betreffende Zelle stark leidet und bald zu Grunde geht. Sodann verbiegen sich bekanntlich die Bleiplatten bei der Ladung und Entladung, und zwar um so stärker, je dünner sie sind. Aus diesem Grunde erhalten die in der Technik verwendeten Accumulatoren Isolirstangen, z. B. Glasröhren, welche, zwischen die gegenüberstehenden Bleiplatten eingeschoben, ein Verbiegen derselben und insbesondere eine Berührung positiver mit negativen Platten verhindern sollen.

Zur Vermeidung aller dieser Mängel habe ich probeweise einen kleineren Accumulator von 100 durch Oel gut voneinander isolirten Elementen ausgeführt, mit Gefässen, welche etwa 2 cm länger sind, als die Bleiplatten, sodass durch Ablagerung losgelöster Theile kein Kurzschluss entstehen kann. Es werden ferner die in einer Zelle befindlichen Bleiplatten durch Glasröhren von passender Dicke und von der Höhe der Zellen daran verhindert, sich gegenseitig zu berühren. Ueberdies sind diese Glasröhren oben bis zur beiderseitigen Berührung mit dem Zellengefäss S-förmig abgebogen (Fig. 4), wodurch das Hochspritzen von Säuretröpfchen nahezu vollständig vermieden wird. Die Bügel der Endbleie



Fig. 4.

habe ich etwa 14 cm über die Flüssigkeitsoberfläche emporragen lassen, und ausserdem dafür gesorgt, dass sie und besonders ihre Löthstellen mit den Kupferdrähten, beständig mit einer dünnen Vaselinschicht bedeckt sind. Die Quecksilbernäpfchen können bequem entleert und mit frischem Quecksilber gefüllt werden.

Diesen Accumulator hat Hr. Klingelfuss dadurch verbessert, dass er die in der Technik gebräuchliche von mir in der oben citirten Arbeit (p. 78) auch zu allgemeinerer Anwendung auf physikalische Apparate empfohlene *gedeckte* Oelisolirung nun bei demselben wirklich durchgeführt hat.¹⁾ Derselbe gab dem Hochspannungsaccumulator im Principe die in umstehender Fig. 5 skizzirte Construction. Sämmtliche Zellengefässe, die Bügel der Endbleie und die Quecksilber-

1) Fr. Klingelfuss in Basel fabrizirt solche Accumulatoren.

näpfchen ruhen auf Stützen, welche, wie aus der Skizze ersichtlich, durch gedeckte Oelisolirungen *O* . . . die Ableitung von Strömen in und durch das Gestell verhindern, so dass die Spannung des Accumulators auch bei sehr grosser Elementenzahl kaum unter das entsprechende Vielfache der Spannung des einzelnen Elementes sinken wird, ein für genaue Messungen gewiss nicht zu unterschätzender Vortheil. Für den Fall eines etwa eintretenden Zellengefässbruchs fliesst die entsprechende Säuremenge ab, ohne die übrigen Isolirungen des Apparates nachtheilig zu beeinflussen. Zur Erzielung einer grösseren Capacität versieht Hr. Klingelfuss die Bleiplatten mit feinen Rippen. Die von mir oben vorgeschlagenen Verbesserungen sind bei dieser Accumulatorconstruction mit berücksichtigt.

Die Elemente können, einer in physikalischen Instituten fast allgemein üblichen Normalspannung der ladenden Maschine von ungefähr 70 Volts entsprechend, zu Gruppen von 20 oder zu noch grösseren Gruppen hintereinander angeordnet werden, welche Gruppen bei der Ladung alle nebeneinander geschaltet sind. Bei der Hintereinanderschaltung sämtlicher Elemente wird es in vielen Fällen zweckmässig sein von etwa 300 zu 300 Elementen je einen Flüssigkeitswiderstand (Jodcadmiumlösung) durch die Umschaltvorrichtung *selbstthätig* in den Stromkreis einzuschalten, damit der Experimentator bei unabsichtlicher Berührung zweier Stellen grösserer Potentialdifferenz nicht einen unangenehm kräftigen Schlag oder sogar eine stärkere Verwundung davontrage.

Zur Oelisolirung kann man Olivenöl oder das flüssige Vaselineöl verwenden. Beide sehr gut isolirende Oele ziehen sich nur wenig den Wänden entlang in die Höhe, lassen also nicht die Oberfläche des ganzen Apparates nach und nach mit einer sichtbaren Fettschichte überzogen erscheinen. Noch günstiger verhält sich aber in dieser Beziehung das gewöhnliche zähflüssige Vaseline, mit welchem nach gelindem Erwärmen

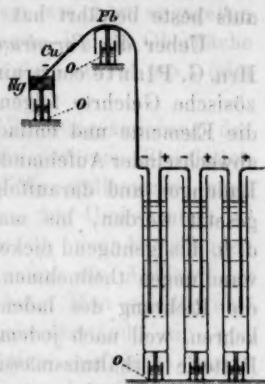


Fig. 5.

die vorgesehenen Oelrinnen gefüllt werden können; es wird unter diesen Umständen der Apparat auch nach zufälligem Neigen reinlich bleiben, und doch ist die Isolirung, wenigstens für einen längeren Zeitraum, kaum eine geringere als bei Verwendung von dünnflüssigem Oel. Es dürfte sogar ausreichen, die Oelrinnen zur Vertreibung der an ihnen haftenden Feuchtigkeit zu erwärmen und dieselben dann mit Vaseline nur *einzu-reiben*, welches Verfahren sich ja unter viel ungünstigeren Verhältnissen, nämlich für die von Säuretröpfchen in grosser Zahl getroffenen Bügel der Endbleie der Accumulatorzellen, aufs beste bewährt hat und wohl auf Jahre hinaus genügt.

Ueber die *Formirung* der hier beschriebenen zuerst von Hrn. G. Planté construirten Accumulatorelemente hat der französische Gelehrte folgende Vorschriften gegeben¹⁾: Man lade die Elemente und entlade sie mit passenden Stromstärken, in abwechselnder Aufeinanderfolge; dieses Verfahren fortwährender Ladungen und darauffolgender Entladungen soll so lange fortgesetzt werden, bis man genügende Formirung erzielt hat, d. h. bis genügend dicke Bleischichten an den chemischen Umwandlungen theilnehmen. Dabei ist es von grossem Vortheil, die Richtung des ladenden Stromes von Zeit zu Zeit umzu-kehren, weil nach jedem solchen Umkehren die Capacität der Batterie verhältnissmässig stark zunimmt, vorausgesetzt, dass unmittelbar vorher eine Zeit lang in einem und demselben Sinne jene Ladungen fortgesetzt worden sind. Eine Ladung ist beendet und der Ladungsstrom kann also unterbrochen werden, sobald an beiden Electroden starke Gasentwicklung auftritt. Dies erfolgt bei den ersten Ladungen beinahe momentan nach Stromschluss, lässt aber um so länger auf sich warten, je weiter die Formirung fortgeschritten ist. Hat man die letztere eine Zeit lang ausgesetzt, den Accumulator ruhen lassen — derselbe darf indessen bekanntlich nie ungeladen stehen bleiben — so soll die nächstfolgende Ladung nach dem Erscheinen der Gasentwicklung doch noch etwa eine Stunde lang fortgesetzt werden, d. h. es soll Ueberladung stattfinden. Ist einmal die Formirung genügend weit gediehen, so bietet das Umkehren der Richtung des Ladestromes keinen Vortheil mehr, weil dann leicht die gelockerten, bald oxydirten, bald

1) Planté, Les Mondes 27. p. 469. 1872.

reduzierten Bleischichten sich vom Bleiplattenkerne lösen und abfallen, wodurch die Formirung illusorisch wird. Eine für viele Versuche genügende Formirung ist bald vorhanden; dagegen erreicht man einen ungefähren Grenzwert der Capacität des Accumulators erst nach monatelanger Formirung desselben. Hr. Planté hat auch ein Verfahren vorgeschlagen, um durch Behandlung der Bleiplatten mit Salpetersäure die Formirungszeit wesentlich abzukürzen.¹⁾

Die zuzulassenden Stromstärken berechnen sich aus den gegenwärtig in der Technik üblichen Stromdichten, welche für die bewährten Accumulatoren in Ampers wie folgt angegeben werden²⁾: für die Ladung; $0,4 - 0,6 A$ pro 1 qdm Oberfläche der positiven Platten; für die Entladung: $0,3 - 0,7 A$ pro 1 qdm Oberfläche der positiven Platten.

Besondere Vorsicht ist bei der Richtungsänderung des ladenden Stromes anzuwenden, weil die positiven Bleiplatten auch nach völliger Entladung der Zelle stellenweise noch Bleisuperoxyd enthalten, weshalb bei der Umkehrung der Ladungsstromrichtung die Stromdichte an den betreffenden Stellen leicht zu gross werden kann, was ein Ablösen der bereits formirten Schichte zur Folge hat. Man schalte also bei dieser Umkehrung grosse Ballastwiderstände ein und lasse die Stromdichte eine Zeitlang nicht auf jenes vorgeschriebene Maximum, vielleicht nicht einmal auf den vierten Theil desselben anwachsen, so lange etwa, bis die nun als positiv gewählten Platten durch Braunfärbung die Bildung von Bleisuperoxyd anzeigen, die neuerdings negativ gewordenen Platten dagegen ihre frühere braune Färbung verloren haben.

Die im hiesigen Institute befindlichen, längere Zeit formirten Accumulatoren werden alle 12 bis 14 Tage eine Stunde lang mit der üblichen Stromdichte nachgeladen, auch wenn sie inzwischen nicht gebraucht worden sind. Möglicherweise wird der oben beschriebene besser isolirte Accumulator nach genügender Formirung seine Spannung entsprechend länger halten; indess fehlen darüber noch die nöthigen Erfahrungen.

Freiburg i/B., Phys. Inst. d. Univ., Mai 1893.

1) Planté, C. R. 95. p. 418. 1892.

2) Heim, el. Beleuchtungsanlagen p. 95. Hannover 1882.

12. Beiträge zur Theorie des Secundärelementes; von Franz Streintz.

(Fünfte Mittheilung.)¹⁾

11. Calorimetrische Messungen. — Die Wärme, welche in der Zeiteinheit im Inneren eines galvanischen Elementes entwickelt wird, ist gegeben durch die Gleichung:

$$q = i^2 w - i S.$$

Der erste Summand drückt darin den Antheil aus, welcher von der Stromwärme herrührt, der zweite jenen, welchen die secundäre Wärme liefert. Sowie man ersteren gewöhnlich als Joule-Wärme bezeichnet, so kann man letzteren nach ihrem Entdecker die Helmholtz-Wärme nennen. Dabei ist:

$$S = T \frac{\partial E}{\partial T}.$$

In diesen Gleichungen bedeutet i die Stromstärke, E die Potentialdifferenz des offenen Elementes, w dessen Widerstand und T die absolute Temperatur. Werden i in Ampère und E in Volt ausgedrückt, so erhält man q in Watt.

Im Secundärelement ist, wie in der letzten Mittheilung gezeigt wurde, der Temperaturcoefficient stets positiv. Da das Element in jenen Stadien, in welchen eine Abscheidung von freien Gasen vermieden wird, als vollkommen reversibel anzusehen ist, Bildung von Bleisulfat aus metallischem Blei auf der negativen Platte, aus Bleisuperoxyd an der positiven Platte während der Entladung, Rückbildung der genannten Substanzen aus diesem Salze während der Ladung, so erhält man im Inneren eines Elementes als auftretende Wärmemengen:

während der Entladung: $q = i^2 w - Si$,

während der Ladung: $q' = i'^2 w' + Si'$,

wenn man den Wechsel im Vorzeichen von $\partial p / \partial T$ zum Ausdrucke bringt.

Durch Abgleichen eines Widerstandes in der Drahtleitung lässt sich erzielen, dass die Stromstärke bei Entladung und

1) Vgl. F. Streintz, Wied. Ann. **38**. 1889; **43**. 1891; **46**. 1892; und F. Streintz und G. Neumann, Wied. Ann. **41**. 1890.

Ladung dieselbe bleibt. Sorgt man ferner dafür, dass der Ausdruck für die Differenz der Joule-Wärmen $i^2(w' - w)$ verschwindend klein wird gegen jenen der Helmholtz-Wärme, so ergibt sich:

$$(1) \quad S = \frac{1}{2i} (q' - q).$$

Man hat mithin neben der constant gehaltenen Stromstärke nur die beiden bei Ladung und Entladung frei werdenden Wärmemengen q' und q calorimetrisch zu bestimmen, um den Temperaturcoefficienten berechnen zu können.

Zu den Messungen wurde ein Bunsen'sches Eiscalorimeter gewählt. Das Rohr, welches den Quecksilberfaden enthielt, war 1 m lang und in Millimeter getheilt. Durch Verschieben eines Fadens von 34 cm Länge war dasselbe calibrirt worden. Das Gewicht eines Fadens von 1 mm Länge ergab sich aus Wägungen von Faden verschiedener Länge zu 0,01460 gr reducirt auf die Temperatur von 0° C. Da 0,01544 gr Quecksilber der Grammcallee entsprechen, so kommt einer Verschiebung von 1 mm im Rohre eine Wärmemenge von 0,9456 Grammcalleen zu. Zehntel eines Millimeters konnten mit genügender Sicherheit geschätzt werden. — Das Calorimeter wurde an seinem oberen Rande von zwei Holzleisten gehalten, die auf den Rändern eines weiten und hohen cylindrischen Glasgefäßes ruhten. Das Gefäß war mit reinem Schnee dicht erfüllt, desgleichen die über den Rand desselben hervorragenden Theile des Instrumentes. Das Schmelzwasser konnte mittelst eines Glashebers, welcher nahe dem Boden des Gefäßes mündete, von Zeit zu Zeit abgesogen werden. Der Glascylinder stand in einem weiteren cylindrischen Gefäße aus Eisenblech mit doppelten Wänden, deren Zwischenräume mit Sägespänen erfüllt war. Bedeckt wurde derselbe mit einer Kappe aus Pappe, welche innen mit Watte ausgelegt war und die nöthigen Ausschnitte für Rohr und Zuleitungsdrähte enthielt. Das Reagirglas des Calorimeters bildete das Behältniss für das zu untersuchende Element, Tudorplatten in Streifen von 9,3 cm Länge und 1,6 cm Breite in verschieden concentrirter Schwefelsäure. Selbstverständlich waren an die Platten Bleidrähte von mehreren Centimetern Länge ohne Verwendung eines fremden Metalles gelöthet. Die beiden Platten, welche

durch an drei Stellen angebrachte Bindfaden vor gegenseitiger Berührung geschützt waren, mussten einander sehr nahe stehen, um in dem Reagirglase Platz zu finden.

Die Beobachtungen wurden im Januar und Februar des abgelaufenen durch seine Strenge ausgezeichneten Winters in einem Zimmer, welches ungeheizt blieb, ausgeführt; die Temperatur desselben schwankte zwischen 1 und 5° Wärme, so dass von einer Zimmertemperatur nicht gut gesprochen werden kann. Zunächst wurde der normale Gang des Calorimeters — der geschmolzene Schnee war regelmässig am Abend vorher durch frischen ersetzt worden — durch Stunden in Intervallen von zehn zu zehn Minuten notirt. Dieser Gang war grossentheils regelmässig; fast ausnahmslos rückte der Faden langsam gegen das Ende des Rohres vor, der Eiscylinder im Instrumente vergrösserte sich also, eine Erscheinung, welche auf die nicht vollkommene Reinheit des übrigens meist frisch gefallenen Schnees schliessen lässt. Dann wurde das Element in dem Reagirglase geschlossen durch eine oder auch durch zwei Stunden, und der Strom durch eine Spiegeltangentenboussole geleitet, deren Reductionsfactor mit Hilfe eines Normal-Clark-Elementes ermittelt war. Ein Strom von 0,188 A rief eine Ablenkung von 100 mm des Bildes einer Scala hervor, die 220 cm entfernt vom Instrumente aufgestellt war. Durch Umschlagen einer rasch functionirenden Wippe wurden die Ausschläge nach beiden Seiten der Ruhelage ermittelt. Ein Poggendorff'scher Rheochord, welcher dem Rheostatenwiderstand von 20 bis 30 Ohm zugeschaltet war, gestattete, die Stromstärke stets constant zu erhalten. Allerdings war es dazu nöthig, Ablesungen von fünf zu fünf Minuten vorzunehmen. In dieser Periode wurde auch der Stand des Fadens im Rohre in denselben Intervallen beobachtet. War der Strom geöffnet, so wurde der Gang des Fadens wieder in derselben Weise festgestellt, wie in jener dem Stromschluss vorangegangenen Periode. Aus diesen Beobachtungen, bevor das Element geschlossen und nachdem es wieder geöffnet war, liess sich der Gang des Calorimeters berechnen, welcher stattgefunden hätte, wenn keine Wärme in dem Reagirglase frei geworden wäre. Auf diese Weise liess sich dann die durch das Element im Calorimeter erzeugte Wärmemenge ermitteln.

Um der Bedingung zu genügen, dass der Ausdruck $i^2(w' - w)$ gegen 218 vernachlässigt werden könne, war es erforderlich, nur mit schwachen Strömen zu arbeiten, damit einerseits das Quadrat der Stromstärke im Vergleiche zur ersten Potenz derselben sehr klein werde, andererseits die Differenz der Widerstände des Elementes während der Ladung und Entladung nahezu verschwinde. Wie sich im nächsten Abschnitte zeigen wird, war es zur Erfüllung der letzteren Voraussetzung noch erforderlich, die Wärmeentwicklung im Elemente nur zu jenen Zeiten zu bestimmen, in welchen sich dasselbe in einem mehr anfänglichen Stadium der Ladung, beziehungsweise Entladung befand. Zufälliger Weise wurde dieser Bedingung Genüge geleistet, da die Erfahrung lehrt, dass in diesem Stadium die Stromstärke am meisten constant bleibt. In diesem Falle ist auch die eingangs erwähnte Bedingung der Umkehrbarkeit der electrolytischen Processe erfüllt.

Bestimmungen des inneren Widerstandes im ungeschlossenen Zustande wurden mit Hilfe eines in einer Spule erzeugten Stromstosses durch Voltainduction vorgenommen und ergaben im Mittel nur ein Viertel Ohm für denselben. Die angewendeten Stromstärken durften ein Zehntel Ampère nicht überschreiten, so dass also im äusseren Stromkreise mindestens 20 Ohm Widerstand eingeschaltet werden mussten.

In vollständig abweichender Form hat Jahn bei seinen Bestimmungen der Wärmeerzeugung in galvanischen Ketten¹⁾ das Problem angefasst. Die von ihm untersuchten Elemente besaßen grossen inneren Widerstand und waren so gut wie kurz geschlossen. Dadurch entwickelte sich der grösste Theil der Stromwärme im Inneren des Elementes, sehr wenig im Leitungsdrahte. So erzeugte das Daniell-Element 44,3 Cal. im Calorimeter und nur 7,5 Cal. im Schliessungskreise. Aehnliche Verhältnisse herrschten auch bei den übrigen von Jahn untersuchten Elementen. Eine derartige Anordnung kann aber keine glückliche genannt werden; geringe Fehler in der Bestimmung der bedeutenden Gesamtwärme sind dann im Stande, die wahren Werthe der fast stets sehr kleinen Helmholtz-Wärmen gar nicht erkennen zu lassen. Um bei dem

1) Jahn, Wied. Ann. 28. p. 21 und 491. 1886.

Jahn'schen Versuche¹⁾ mit dem Daniell-Elemente zu verbleiben, so beträgt die secundäre Wärme nur $-0,43$ Cal., also nach ihrem absoluten Werthe knapp 1 Proc. der im Calorimeter frei gewordenen. Setzt man sich über diesen Einwand hinaus, so wird man sich aber schwerlich mit der stillschweigenden Annahme Jahn's befreunden können, nach welcher ein galvanisches Element im offenen Zustande dieselbe electromotorische Kraft besitzen soll, als wenn es in der angegebenen Weise behandelt worden ist.²⁾ Es wird kaum geläugnet werden können, dass sich die in unseren Laboratorien gebräuchlichen Typen von Daniell- und Bunsen-Elementen polarisiren werden, wenn man sie durch wenige Hundertel von Ohm dauernd schliesst. Darauf aber kommt es bei der Anordnung durch Jahn hinaus.

Ich theile nun die Versuche in der Reihenfolge, wie sie ausgeführt wurden, mit. Vorher soll noch erwähnt werden, dass sich in der Leitung auch ein Potentialgalvanometer befand, gewissermassen zur Ueberwachung des Elementes.

In den nachstehenden Tabellen sind die mit E_δ bezeichneten Werthe aus Gleichung (2), die mit $(\partial E / \partial T)_{\text{ber}}$ bezeichneten aus Gleichung (3) der vierten Mittheilung³⁾ gerechnet; t gibt die Dauer des Stromes in Minuten, α die durch ihn hervorgerufene Verschiebung des Quecksilberfadens im Calorimeterrohre in Millimetern, δ endlich das specifische Gewicht der Säure an. 1 Watt = $0,24$ gr cal. / sec.

1. Versuch.

$$\delta = 1,155, \quad E_\delta = 1,992 \text{ Volt}, \quad E_{\text{beob.}} = 1,990 \text{ Volt}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{ber.}} = 326 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{1^\circ \text{C.}}$$

Entladung:

$$\begin{aligned} i &= 0,100 \text{ Amp.} \\ t &= 61 \text{ min.} \\ \alpha &= 3,7 \text{ mm} \\ q &= 0,0040 \text{ Watt} \end{aligned}$$

Ladung:

$$\begin{aligned} i' &= 0,101 \text{ Amp.} \\ t &= 61 \text{ min.} \\ \alpha &= 21,2 \text{ mm} \\ q' &= 0,0228 \text{ Watt} \end{aligned}$$

$$q' - q = 0,0188 \text{ Watt}, \quad S = 0,0942$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 345 \cdot 10^{-6}$$

1) Jahn, l. c. p. 29.

2) Jahn, l. c. p. 25.

3) F. Streintz, Wied. Ann. 46. p. 457 u. 461. 1892.

2. Versuch.

$$\delta = 1,153, \quad E_{\delta} = 1,990 \text{ Volt}, \quad E_{\text{beob.}} = 1,991 \text{ Volt}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\text{ber.}} = 316 \cdot 10^{-6}$$

Entladung:

$$i = 0,0678 \text{ Amp.}$$

$$t = 120 \text{ min.}$$

$$\alpha = 2,9 \text{ mm}$$

$$q = 0,00159 \text{ Watt}$$

Ladung:

$$i = 0,0678 \text{ Amp.}$$

$$t = 60 \text{ min.}$$

$$\alpha = 12,5 \text{ mm}$$

$$q' = 0,01368 \text{ Watt}$$

$$q' - q = 0,0121, \quad S = 0,0891$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 326 \cdot 10^{-6}$$

Beide Versuche bestätigen in sehr befriedigender Weise die Theorie von v. Helmholtz.

Es soll nun ein Versuch angegeben werden, bei welchem die Stromstärke das als zulässig bezeichnete Maass von 0,1 Amp. überschritt.

3. Versuch.

$$\delta = 1,152, \text{ wie beim 2. Versuche.}$$

Entladung:

$$i = 0,130 \text{ Amp.}$$

$$t = 61 \text{ min.}$$

$$\alpha = 6,3 \text{ mm}$$

$$q = 0,00678 \text{ Watt}$$

Ladung:

$$i = 0,130 \text{ Amp.}$$

$$t = 61 \text{ min.}$$

$$\alpha = 36,7 \text{ mm}$$

$$q' = 0,03950 \text{ Watt}$$

$$q' - q = 0,03272, \quad S = 0,1258$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 461 \cdot 10^{-6}$$

Hier war offenbar die Bedingung $i(w' - w) = 0$ nicht mehr erfüllt. Die Klemmenspannung war gegen den Schluss der Ladung ziemlich angestiegen, sodass auf Gasentwicklung an der positiven Platte geschlossen werden konnte. Da die beiden Platten des Elementes leider sehr nahe aneinander stehen mussten, so blieben die entwickelten Gasperlen an den Electroden haften, wodurch der Widerstand w' wesentlich steigt.

Im Folgenden soll eine Versuchsreihe angeführt werden, welche mit einem Element, dessen Säure stärkere Concentration besass, angestellt wurde.

4. Versuch.

$$\delta = 1,237, \quad E_{\delta} = 2,067 \text{ Volt}, \quad E_{\text{beob.}} = 2,070$$

Entladung:

$$i = 0,0729 \text{ Amp.}$$

$$t = 60 \text{ min.}$$

$$a = 5,0 \text{ mm.}$$

$$q = 0,00547 \text{ Watt}$$

Ladung:

$$i = 0,0729 \text{ Amp.}$$

$$t = 60 \text{ min.}$$

$$a = 11,2 \text{ mm}$$

$$q = 0,01225 \text{ Watt.}$$

$$q' - q = 0,00678, \quad S = 0,0465 \text{ Volt}$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 170 \cdot 10^{-6}$$

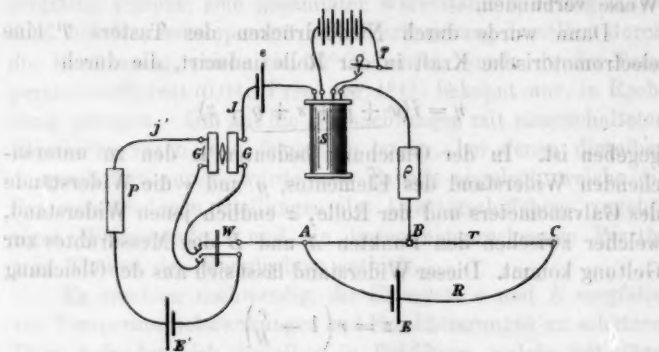
Die l. c. durchgeführten Bestimmungen des Temperaturcoefficienten ergaben für $E = 2,01$ Volt $(\partial E / \partial T) = 255 \cdot 10^{-6}$, für $E = 2,08$ Volt $(\partial E / \partial T) = 130$. Die Uebereinstimmung mit der Theorie kann also auch hier eine zufriedenstellende genannt werden.

Ich hatte die Absicht, weitere Versuche mit einem Calorimeter, dessen Reagirglas einen weit grösseren Fassungsraum besitzen sollte, anzustellen, um Elemente von grösseren Dimensionen untersuchen zu können, deren innerer Widerstand bedeutend geringer wäre. Ferner hätte ein Rohr mit kleinerer innerer Lichte die Empfindlichkeit des Instrumentes erhöhen sollen, wodurch es ermöglicht worden wäre, durch Vergrösserung des Widerstandes im Schliessungskreise mit viel schwächeren Strömen zu arbeiten. Leider ergaben sich bei Anfertigung des Calorimeters glastechnische Schwierigkeiten, welche bisher nicht überwunden wurden. Ich hoffe jedoch im nächsten Winter in den Besitz des geschilderten Instrumentes zu gelangen; vielleicht werde ich damit auch in den Stand gesetzt, einige Elemente mit Quecksilber als Electroden (Clark u. A.), welche wegen ihrer leichten Polarisirbarkeit schwieriger zu behandeln sind, nach der beschriebenen Methode zu untersuchen.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich an dieser Stelle dem Director unseres Institutes, Hrn. Prof. Pfaunder für die rasche Einführung in das Gebiet der practischen Calorimetrie meinen innigen Dank ausspreche.

12. Der innere Widerstand. Nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes erscheint es von besonderem Interesse, den Widerstand eines Secundärelementes während seiner nor-

malen Thätigkeit kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde folgendermassen verfahren (vgl. Figur). Das zu untersuchende Element e befand sich in einem Stromkreise, in welchem ein Rheostatenwiderstand ρ in Bruchtheilen einer Siemens-Einheit und ein Rheochord nach Poggendorff, der mit einem über meterlangen Draht AC aus Patentnickel besaitet und dem Contactschiffchen B versehen war, ferner die bifilar gewickelte Secundärrolle eines Voltainductors von $0,7 \Omega$ Widerstand geschaltet waren. Durch die auf gleiche Weise gewickelte Primärrolle von beiläufig gleichem Widerstand konnte mittelst eines Tasters T ein Strom, welchen fünf grosse Secundärelemente erzeugten, geleitet werden. Die beiden Endpunkte A



und B des Rheochorddrahtes standen durch zwei kurze und starke Kupferkabel in Verbindung mit den Polen eines, bez. zweier Secundärelemente von grosser Capacität (120 Ampère Stunden) und sehr kleinem inneren Widerstande. Durch Verschiebung des Quecksilberschiffchens B wurde es ermöglicht, beliebige Potentialdifferenzen Δ der electromotorischen Kraft des Elementes entgegenzustellen. Bezeichnet R den Widerstand der ganzen Drahtlänge AC , r den des in den Stromkreis geschalteten Stückes AB , so ist $\Delta = Er/R$ bei erlaubter Vernachlässigung des Widerstandes in E . Das Element e konnte dann entweder in stromlosen Zustand versetzt werden oder es konnte zur Entladung oder zur Ladung geschlossen werden. Die beiden letzteren Vorgänge sollen durch Stromstärken erfolgen in den bei normaler Benutzung von

Secundärelementen zulässigen Grenzen. Die für den beabsichtigten Zweck wichtige Unterscheidung von der gewöhnlichen Anordnung besteht darin, dass der Widerstand im Stromkreise auch bei den geringsten Stromstärken von derselben Grössenordnung bleibt wie der zu untersuchende Widerstand des Elementes.

Der durch die Potentialdifferenz erzeugte Strom durchfloss die Rolle G eines Differentialgalvanometers von geringem Widerstand. Um die Magnetnadel wieder auf die Ruhelage zurückzuführen, wurde eine zweite Rolle G' des Galvanometers mit einem grossen Secundärelement E' und einem Rheostatenwiderstand von 5000 S. E. in Stufen von 1 S. E. in passender Weise verbunden.

Dann wurde durch Niederdrücken des Tasters T eine electromotorische Kraft in der Rolle inducirt, die durch

$$\eta = i(w + g + s + \varrho + z)$$

gegeben ist. In der Gleichung bedeuten w den zu untersuchenden Widerstand des Elementes, g und s die Widerstände des Galvanometers und der Rolle, z endlich jenen Widerstand, welcher zwischen den Punkten A und B des Messdrahtes zur Geltung kommt. Dieser Widerstand lässt sich aus der Gleichung

$$z = r \left(1 - \frac{r}{R} \right)$$

berechnen. Schaltet man darauf die beiden Stromquellen E und e aus, öffnet den Stromkreis mit E' und bringt das Contactschiffchen an jene Stelle, bei welcher $AB = z$ wird, so sind die durch Niederdrücken des Tasters hervorgerufenen Stromstösse gegeben durch:

$$\eta = i_1(g + s + \varrho_1 + z)$$

bei einem Rheostatenwiderstande ϱ_1

$$\eta = i_2(g + s + \varrho_2 + z) \text{ bei } \varrho_2.$$

Aus diesen drei Gleichungen ergibt sich der gesuchte Widerstand:

$$w = \frac{i \varrho (i_2 - i_1) + i_1 \varrho_1 (i - i_2) + i_2 \varrho_2 (i_1 - i)}{i (i_1 - i_2)}.$$

Die Rechnung wird vereinfacht, wenn $\varrho = \varrho_1 = 0$ gemacht wird; es ist dann

$$(2) \quad w = \frac{i_2}{i} \cdot \frac{i_1 - i_2}{i_1 - i_2} \cdot \varrho_2$$

Bei den Versuchen wurde ϱ_2 meist zwischen 0,1 und 0,3 S. E. variirt und so der Widerstand w gleichfalls in Siemens-Einheiten erhalten. Den Stromstärken i proportional sind die Sinus der halben Ausschlagwinkel, welche am Galvanometer beobachtet wurden. Die Wippe W diente dazu, die Ströme, welche durch die Rollen g und g' flossen, gleichzeitig zu öffnen und zu schliessen.

Der Messdraht wurde in Stücken von 5 zu 5 cm Länge sorgfältig geaicht; sein gesammter Widerstand R betrug 0,787 S. E. bei Zimmertemperatur. Die Veränderung desselben durch die Erwärmung, welche bis 50° C. betrug, wurde, da der Temperaturcoefficient (0,018 Proc. pro 1° C.) bekannt war, in Rechnung gezogen. Um auf die Beobachtungen mit eingeschalteten Elementen rasch jene folgen zu lassen, bei denen dieselben ausgeschaltet waren, wurde eine Tabelle angelegt, welche die den verschiedenen Stellungen des Contactschiffchens zugehörigen Widerstände r und die diesen entsprechenden Werthe z in Theilen des Messdrahtes enthielt.

Es erschien nothwendig, die Elemente e und E sorgfältig vor Temperaturschwankungen und Erschütterungen zu schützen. Dazu befanden sich dieselben in Behältern, welche mit Sagemehl gefüllt und auf isolirte Steinplatten des Gebäudes gestellt waren.

Das Versuchselement enthielt zwei Platten Tudor'scher Form; sie hatten beide die Dimensionen 4,0 × 3,8 cm und standen parallel zu einander in einer Entfernung von 1,3 cm. Das Gewicht beider Platten betrug 290 g, die Dichte der Säure nach beendeter Ladung 1,169, womit die beobachtete electromotorische Kraft $e = 2.010$ Volt vollständig übereinstimmte. Das Element enthielt ein Thermometer im Inneren und war durch einen mit Paraffin übergossenen Kautschukpfropfen vollständig abgeschlossen.

Um die jeweiligen Stromstärken I kennen zu lernen, bei welchen die Entladungen und Ladungen vorgenommen wurden, bestimmte man das Verhältniss der Reductionsfactoren beider

Rollen g und g' , ferner die Dichte der Säure des vollständig geladenen Elementes E in der in der vierten Mittheilung angegebenen Weise; da auch der Widerstand des jeweiligen Rheostatenwiderstandes P bekannt war, so konnte aus diesen Elementen die Stromstärke, welche durch die Rolle g floss, ermittelt werden. Das Verhältniss der Reductionsfactoren C/C' betrug 21,544, die Dichte der Säure $\delta = 1,255$, woraus sich $E = 2,085$ Volt ergibt. P wurde zwischen 282 und 5000 Ohm variirt.

Die Methode erfordert bei ihrer Anwendung einige Uebung und Aufmerksamkeit. Die Nadel des Galvanometers war stark gedämpft und hatte sehr kleine Schwingungsdauer; diese beiden Eigenschaften waren hier von besonderem Vortheile, da der Strom I jederzeit geringen Schwankungen unterworfen ist. Aus diesen Grunde wurden die Werthe für i_1 , i_2 und i_3 nicht aus Einzelbeobachtungen, sondern aus den Mitteln von zehn Ablesungen gewonnen. Die Ausschläge, welche meist zwischen 100 und 130 Skalentheilen gelegen waren, weichen jedoch selten um mehr als einen Theilstrich in einer und derselben Serie von Ablesungen von einander ab.

Es sollen zunächst die bei der Entladung gefundenen Werthe mitgetheilt werden. Am 25. Februar war das Element geladen worden, am 1. März wurden bei verschiedenen Stromstärken I die nachstehenden Werthe w beobachtet:

I Amp.	w S. E.	I Amp.	w S. E.
0	0,215	0,0686	0,218
0,0476	0,253	0,1200	0,191
0,0534	0,240	0	0,235
0,0600	0,245		

Aus den angeführten Zahlen wird ersichtlich, dass w eine Function der Stromstärke ist. Bei schwachen Strömen wird der Widerstand des Elementes grösser als im offenen Zustande desselben, bei stärkeren Strömen sinkt er jedoch unter jenen herab. Auch ist zu bemerken, dass der Widerstand des offenen Elementes durch den Gebrauch wächst.

Dass diese Veränderungen nicht etwa zufälliger Natur sind, ergab eine grosse Reihe von Beobachtungen, von denen ich noch einige mittheilen werde. Nachdem das Element über Nacht sich selbst überlassen war, wurden die Beobachtungen am 2. März fortgesetzt. Dabei ergaben sich:

I Amp.	w S. E.	I Amp.	w S. E.
0	0,247	0,080	0,253
0,120	0,197	0,095	0,223
0,160	0,179	0,069	0,255

Am 3. März wurde beobachtet:

I Amp.	w S. E.	I Amp.	w S. E.
0	0,233	0,080	0,245
0,048	0,288	0,095	0,223
0,053	0,271	0,160	0,174
0,060	0,267	0	0,262
0,069	0,260		

Die beiden neuen Reihen bestätigen die Behauptung. Der Grund für die Erscheinung mag darin gelegen sein, dass schwache Ströme eine langsame Bildung von Gasblasen erzeugen und damit eine grössere Ausbildung derselben an den Electroden ermöglichen, während kräftige Ströme diese Bildung zwar beschleunigen, damit aber ein stetes Abreissen der Gasblasen in weniger ausgebildeter Form verursachen.

Die Beobachtungen wurden in den nächsten Tagen fortgesetzt und dienten zur weiteren Bestätigung des bereits Mitgetheilten. Noch sollen die Beobachtungen bei sehr geringer Stromdichte, wie solche am 4. März angestellt wurden, Platz finden.

I Amp.	w S. E.	I Amp.	w S. E.
0	0,242	0,0119	0,316
0,0095	0,295	0,0476	0,268
0,0119	0,333	0	0,287
0,0095	0,300		

Der Widerstand bei der Entladung besitzt also bei einer verhältnissmässig sehr geringen Stromintensität ein Maximum seiner Grösse, sinkt bei Verstärkung des Stromes langsam ab bis zu einem Werthe, welcher jenem bei offenem Kreise gleichkommt, um dann bei höheren Intensitäten noch weiter abzunehmen. Das Maximum des Widerstandes beträgt nach den vorliegenden Tabellen 0,333 S. E. bei 0,0119 Amp.; der Werth, welcher dem geöffneten Element entspricht, liegt bei 0,08 Amp.; der kleinste Werth für w (0,174) jedoch findet sich bei der grössten angewendeten Stromstärke von 0,160 Amp.

Es ergibt sich ferner aus den Beobachtungen, dass der Widerstand im stromlosen Zustande mit dem Vorrücken der Entladung fortschreitet, eine Erscheinung, die offenbar in der Bildung des schlecht leitenden Bleisulfates an beiden Electroden

ihren Erklärungsgrund besitzt. So betrug der Widerstand des geöffneten Elementes am 5. März 0,292, am 6. März 0,315, am 7. März endlich 0,328 S. E. Durch diese Veränderlichkeit des Widerstandes mit der Zeit war es nicht möglich, die Abhängigkeit desselben von der jeweiligen Stromintensität durch eine Curve darzustellen; zudem scheint es nicht gleichgültig zu sein, ob das Element vorher mit schwächeren oder stärkeren Strömen entladen worden war.

Mit der Ladung des Elementes wurde am 7. März zunächst mit geringer Stromdichte begonnen. Dazu reichte noch ein Element in *E* aus, da dasselbe höhere electromotorische Kraft besass als das zu untersuchende *e*. Es wurde erhalten:

<i>I</i> Amp.	<i>w</i> S. E.	<i>I</i> Amp.	<i>w</i> S. E.
0	0,328	0,0119	0,237
0,0318	0,231	0,0095	0,238
0,0238	0,232	0	0,237
0,0159	0,236		

Die Reihe zeigt, dass geringe Stromstärken zu Beginn der Ladung den ursprünglichen Widerstand bereits bedeutend herabsetzen; dieser erscheint dann innerhalb der angewendeten Grenzen unabhängig von der Intensität.

Am nächsten Tage war der Widerstand des offenen Elementes schon wieder auf 0,265 S. E. gestiegen.

Nun erfolgte am 9. März längere Ladung bei schwachem Strome; die Beobachtungen am nächsten Tage — zur Ladung dienten nunmehr zwei Elemente in *E* — ergaben:

<i>I</i> Amp.	<i>w</i> S. E.	<i>I</i> Amp.	<i>w</i> S. E.
0,0159	0,180	0,1200	0,154
0	0,197	0,1340	0,160
0,0476	0,176	0	0,179
0,0950	0,146		

Bei der Ladung ergibt sich eine Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Stromdichte bis zu einem Minimum und darüber hinaus eine langsame Zunahme desselben.

Am 11. März wurde die Ladung weiter fortgesetzt, es ergab sich schliesslich ein Widerstand von 0,154 S. E. im ungeschlossenen Kreise; doch war tags darauf derselbe schon wieder auf 0,174 S. E. gestiegen, was wohl wieder der indessen eingetretenen Sulfatbildung zuzuschreiben sein wird.

Schliesslich wurde das Element so lange geladen, bis sich auch an der negativen Platte lebhafte Gasentwicklung bemerkbar machte. Wird die Ladung dann noch weiter fortgesetzt, so kann der Widerstand unter Umständen ganz enorm wachsen.

Der für die letzte Periode der Ladung benutzte Strom hatte 0,08 Amp. betragen, der Widerstand des offenen Elementes war schliesslich auf 0,291 S. E. gestiegen. Wurde die Ladung bei Gasentwicklung noch weiter mit 0,120 Amp. fortgesetzt, dann stieg w' auf 0,914 S. E., um nach Oeffnen auf 0,567 S. E. zu sinken. Nach vorangegangener kurzer Entladung sank der Widerstand des offenen Elementes bald auf 0,226 S. E. und stieg dann bei erneuter Ladung mit 0,120 Amp. allmählig von 0,245 bis 1,584 S. E. an. Geht man jetzt zu geringeren Intensitäten über, so wächst w' noch weiter, um dann bei einer gewissen Grenze jäh abzufallen und bei neuerlicher Verstärkung wieder jäh anzusteigen.

Eine Beobachtungsreihe, welche am 20. März angestellt wurde, diene zur Veranschaulichung des Gesagten:

I' Amp.	w' S. E.
0,120	0,789—0,950
0,0238	4,535
0,0159	4,530
0,0095	0,458
0,0476	2,050

Man ist also im Stande, den Widerstand des geladenen Elementes durch entsprechende Behandlung auf das zwanzigfache seines normalen Werthes zu erhöhen.

Die zuletzt besprochenen Erscheinungen gehören vollständig dem Gebiete der galvanischen Polarisaton an. Die reichlich an den Platten ausgeschiedenen Gasblasen verringern gewissermassen die leitenden Oberflächen derselben. Durch die Art der Entwicklung dieser Blasen, ihre Grösse und die Geschwindigkeit, mit welcher sie sich von den Platten losreissen, wird die Veränderung des Widerstandes bedingt werden.

13. *Zur Frage der Wasserstoffocclusion. — Abhängigkeit der electromotorischen Kraft jeder einzelnen Platte vom Säuregehalte.* —

Die Frage nach der Wasserstoffocclusion durch die negative Platte hat bisher eine befriedigende Lösung nicht erfahren

können. Es war vielleicht nicht ganz glücklich, den Ausdruck Occlusion in Anwendung zu bringen. Occlusion ist nach dem gegenwärtigen Stand der experimentellen Forschung noch ein Begriff, der viele ganz verschiedene Begriffe deckt. So besteht z. B. die Occlusion des Wasserstoffes durch Palladium in einer chemischen Verbindung (Pd_3H), welche die beiden Körper mit einander eingehen, die Occlusion desselben durch Platin und Gold scheint wieder den Charakter einer Legierung zu besitzen, den die Metalle mit dem metallischen Hydrogenium bilden, und endlich müssen Verdichtungen des Gases an der Oberfläche anderer Metalle gleichfalls als Occlusion bezeichnet werden.

In der Untersuchung, welche G. Neumann mit mir im verfloßenen Jahre veröffentlichte¹⁾ zeigte es sich, dass geschmolzenes Blei unter zehn in einer Wasserstoffatmosphäre der Prüfung unterzogenen Metallen den vorletzten Rang einnimmt. Nun lagen aber hier die Verhältnisse ganz wesentlich anders als beim Secundärelement, dessen Bleiplatte schwammig aufgelockert, electrolytischen Wasserstoff aufnimmt. Um den Unterschied zu charakterisiren beachte man die Resultate, welche Graham und wir an Platin gefunden haben. Graham arbeitete mit bei der Darstellung geschmolzenem Metall, wir untersuchten Mohr. Er erhielt nur 0,17 Vol. Wasserstoff bezogen auf die Volumeneinheit des Metalles, wir bekamen 49,30 Vol., also *den dreihundertfachen Werth*.

Shields²⁾ suchte die Frage der Wasserstoffocclusion durch Blei auf indirektem Wege zu lösen; er studirte nämlich den Verlauf der Wasserstoffpolarisation an elf verschiedenen Metallen und an Kohle nach Oeffnen der electrolysirenden Kette. Dabei zeigte sich, dass jene Metalle, von denen es bekannt ist, dass sie das Gas aufnehmen, noch Reste dieser Polarisation dreissig Minuten nach Offnen des Stromes besitzen, während andere Metalle, zu welchen auch Blei gehört, schon nach kurzer Zeit eine vorangegangene Polarisirung nicht mehr erkennen lassen.

Nun habe aber ich bereits zehn Jahre vor Shields an fünf Metallen vollständig analoge Beobachtungen angestellt und folgende Behauptung ausgesprochen: „Während aber die H-

1) G. Neumann u. Streintz, Wied. Ann. 46. p. 447. 1892.

2) Shields, Chem. News. 65. p. 196. 1892.

occludirenden Metalle (*Pd* u. *Pt*), sobald ihnen nur Gelegenheit geboten war, grössere Mengen des Gases aufzunehmen, nur bis 15 Proc. ihres Anfangswerthes einbüssen, haben Gold und Silber den weitaus überwiegenden Theil, Aluminium sogar den Gesamtwertb der electromotorischen Kraft verloren.“¹⁾

Da ich bald darauf Gelegenheit fand, Versuche mit Blei-electroden anzustellen²⁾ und dabei zu Resultaten gelangte, mit welchen jene von Shields in Einklang standen, so habe ich mich einer scheinbaren Inconsequenz schuldig gemacht. Es zwangen mich eine Reihe von Erscheinungen im Secundärelement zur Annahme, dass Blei Wasserstoff absorbire. Es ist wahrscheinlich, dass diese Art von „Occlusion“ der genannten dritten Art angehört und somit grundverschieden ist von jener, welche bei Palladium oder bei Platin und Gold auftritt. Dass übrigens ein Bestehen von Wasserstoffpolarisation im offenen Stromkreise kein Erkennungszeichen für Occlusion in dem gebräuchlichen weiteren Sinne des Wortes ist, geht aus den bereits erwähnten Versuchen von Neumann und mir am Metalle Kobalt hervor. Nach denselben occludirt dieses Metall die 153fache Menge seines eigenen Volumens, zeigt aber keine Spur von kathodischer Polarisation, sobald die ladende Kette geöffnet ist.

Cantor³⁾ hat jüngst gegen zwei von Neumann und mir vorgebrachte Einwände gegen seine Untersuchungsmethode⁴⁾ der Wasserstoffocclusion durch Blei Verwahrung eingelegt. In welcher Weise Cantor, um auf den ersteren Einwand zu kommen, bewirkte, dass durch Aufsaugen des Zellinhaltes in eine Pipette die Platte nur mit der über ihr befindlichen *H*-Atmosphäre in Berührung kam“, ist mir noch immer nicht klar geworden. Vielleicht genügt ein Gleichniss. Man denke sich ein mit Wasser gefülltes Gefäss unter Quecksilber gebracht und geöffnet. Niemand wird daran zweifeln, dass das leichtere Wasser im Gefässe sofort durch das schwerere Quecksilber wird ersetzt werden. Fast dasselbe Verhältniss besteht aber zwischen den specifischen Gewichten von Wasserstoff und Luft.

1) F. Streintz, Wied. Ann. 17. p. 849, 850. 1882.

2) F. Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. 180. 1886.

3) Cantor, Wied. Ann. 47. p. 424. 1892.

4) Cantor, Wien. Ber. 2. p. 99. 1890.

Der zweite Einwand bestand darin, dass Cantor bei Bestimmung der Gesammtmenge der im Electrolyte enthaltenen Schwefelsäure keine Rücksicht genommen habe auf die durch den Bleischwamm aufgesaugte Menge der Flüssigkeit. Herr Cantor gibt nun nachträglich an, dass ein Auswaschen der Electrode allerdings stattgefunden habe. In welcher Weise aber bei der nun erforderlichen grossen Quantität an Waschwasser eine sichere Bestimmung der gesammten vorhandenen Schwefelsäure durch Titration durchgeführt und mit welchen Mitteln auch während des langwierigen Waschungsprozesses eine Oxydation vermieden wurde, übersieht Herr Cantor auch in seiner Entgegnung anzugeben.

In einem Punkte indess stimme ich mit Cantor überein. Die in der ersten Mittheilung ausgesprochene Vermuthung, dass die grosse Gasabgabe durch die geladene negative Platte eines Elementes, dessen Säure verhältnismässig stark concentrirt war¹⁾, in der dem Oeffnen des Ladungsstromes folgenden Periode einen Schluss auf Wasserstoffocclusion gestatte, ist nicht aufrecht zu erhalten. Schon in der zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich durch eine Formel²⁾ zum Ausdrucke gebracht, dass ich die Abgabe von 49 Vol. Wasserstoff auch der wasserzersetzenden Eigenschaft dieses Metalles zuschreibe. Gleichwohl hielt ich damals, durch weitere Versuche veranlasst, an der Annahme, dass schwammiges Blei electrolytischen Wasserstoff absorbire oder vielleicht an der Oberfläche verdichte, aufrecht. Versuche, die ich erst vor Kurzem anstellte, bestärken diese Ansicht.

Man reinige zwei vollkommen gleiche Bleistreifen sorgfältig von Oxyd; dies geschieht, wenn man die Streifen zunächst in verdünnte Salpetersäure legt und dann mit einem in destillirtes Wasser getauchten Lappen, endlich mit Fliesspapier nachdrücklich abreibt. Die Streifen werden vollständig metallisch glänzend. Taucht man zunächst einen der Streifen in mit Schwefelsäure versetztes Wasser (1:10), so erhält man eine Spannung von 0.544 Volt. gegen eine amalgamirte Zinkplatte in Säure derselben Concentration; wird der Streifen nun etwa durch eine Viertelstunde mit electrolytischem Wasserstoff be-

1) In schwächerer Säure ist eine Gasentwicklung nicht bemerkbar.

2) Streintz u. Neumann, Wied. Ann. 41. p. 108. 1890.

deckt, so bleibt derselbe nach Oeffnen der electrolysirenden Kette durch weit längere Zeit auf dem früher innegehabten Potential, als der andere Streifen, welcher zur Zeit, als die Electrolyse am ersten Streifen bereits sistirt war, unmittelbar nach beendigtem Reinigungsverfahren in die Säure getaucht wurde und keinen Wasserstoff empfing. Es geht dies aus der im Nachstehenden mitgetheilten Zusammenstellung hervor. Die Potentialdifferenzen zwischen der mit H bedeckten Platte und Zn sind durch $\text{Zn}|\text{Pb} + \text{H}$, jene zwischen der gasfreien und Zn durch $\text{Zn}|\text{Pb}$ angegeben.

	$\text{Zn} \text{Pb} + \text{H}$	$\text{Zn} \text{Pb}$
22. Nov. 1892. 10 ^h vorm. unmittelb. n. d. Eintauchen 0,544 V.		
10 ^h 20 ^m n. Oeffnen	unmittelb. n.	
des Stromes	0,554 „	d. Eintauchen 0,544 V.
8 ^h abends	0,538 „	0,546 „
23. Nov. 1892. Von 10 ^h vorm. bis		
8 ^h abends	0,535—0,539 V.	0,537—0,546 V.
24. Nov. 1892. 10 ^h vorm.	0,532 V.	0,838 V.
4 ^h nachm.	0,540 „	0,839 „
8 ^h abends	0,544 „	0,825 „
25. Nov. 1892. 9 ^h vorm.	1,012 „	0,824 „

Die Oxydation und damit die Sulfatbildung wurde also durch eine geringe Menge abgeschiedenen Wasserstoffes an der Electrode um mindestens zehn Stunden verzögert. Versuche dieser Art wurden wiederholt und ergaben übereinstimmend, dass eine wenn auch nur kurze Zeit mit electrischem H bedeckte Platte 12—24 Stunden länger auf dem metallischen Werthe verharrt, als eine vom Gase freigehaltene.

Wenn man weiter zwei Bleistreifen, nachdem sie in der angegebenen Weise behandelt wurden, mit gleichen Mengen electrolytischen Sauerstoffes bedeckt, dann erhält man folgende Veränderungen der Potentialdifferenzen mit der Zeit:

28. Nov. 1892. Die Dauer des anodischen Stromes betrug 5 Min.

	$\text{Zn} \text{Pb} + \text{H}$	$\text{Zn} \text{Pb}$
11 ^h 30 ^m unmittelbar n.		
Oeffnen desselben	2,458 V.	2,439 V.
11 ^h 35 ^m	0,910 „	1,392 „
11 ^h 40 ^m	0,848 „	0,949 „
0 ^h 15 ^m	0,522 „	0,912 „
0 ^h 30 ^m	0,521 „	0,732 „
0 ^h 45 ^m	0,521 „	0,519 „

Wiederholte Versuche gaben ähnliche Resultate. Es unterscheidet sich also auch hier eine vorher mit Wasserstoff be-

deckte Platte von der gewöhnlichen. Dadurch, dass ein Theil des an der Oberfläche verdichteten Wasserstoffs mit dem entwickelten Sauerstoff zu Wasser vereinigt wird, erholt sich die betreffende Platte rascher von dem höheren Potential. Dabei ist nicht zu übersehen, dass bei den mitgetheilten Versuchen die Oberfläche des blanken Metalles eine nur geringe ist; es werden sich mithin die zeitlichen Veränderungen wesentlich anders gestalten, wenn das Material von schwammiger Beschaffenheit ist. —

Für die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Säuregehalte wurden in der vierten Mittheilung innerhalb der Dichtigkeitsgrenzen von 1,055 bis 1,279 die Formel

$$E_s = 1,850 + 0,917(s - s_0)$$

gefunden. s war dabei das specifische Gewicht der Säure, s_0 das des Wassers bei der Beobachtungstemperatur. Jüngst wurde eine Reihe von Beobachtungen angestellt, um die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft jeder einzelnen Platte des Elementes vom Säuregehalte kennen zu lernen. Es geschah dies in der Weise, dass zur Zeit der Beobachtung eine amalgamirte Zinkplatte, welche in einem Thoneylinder mit concentrirter Zinksulfatlösung stand, in entsprechende Verbindung mit dem Potentialgalvanometer gebracht wurde.

Die Potentialdifferenzen $P_s = \text{Zn} | \text{Zn SO}_4 + \text{aq} | \text{H}_2 \text{SO}_4 + \text{aq} | \text{Pb O}_2$ und $p_s = \text{Zn} | \text{Zn SO}_4 + \text{aq} | \text{H}_2 \text{SO}_4 + \text{aq} | \text{Pb}$ genügen in gleich befriedigender Weise, wie für E_s gefunden wurde, den linearen Gleichungen:

$$(3) \quad \begin{cases} P_s = 2,3275 + 0,5925(s - s_0) \\ p_s = 0,4775 - 0,3245(s - s_0) \end{cases}$$

Dabei ist $P_s - p_s = E_s$. Während also P_s mit zunehmender Säureconcentration wächst, nimmt p_s ab. Dabei geht die Veränderung der Potentialdifferenzen an der positiven Platte etwa mit der doppelten Geschwindigkeit vor sich, wie an der negativen Platte. —

Mit den vorliegenden dreizehn Abschnitten, deren experimentelle Durchführung in den Jahren 1889 bis 1893 erfolgte, glaube ich ein wenig zur Klärung der Theorie des Secundärelementes beigetragen zu haben.

Graz, Physik. Institut d. Univ., 1. Mai 1893.

13. Ueber die Bestimmung der Länge eines Solenoids; von F. Himstedt.

1. Hr. Heydweiller hat im 41. Bande dieser Annalen¹⁾ eine Methode angegeben, die Länge einer Drahtspule auf galvanischem Wege zu bestimmen. Man stelle das Solenoid so auf, dass seine ost-westlich gerichtete Axe durch die Mitte der Nadel einer Tangentenbussole geht: erste Hauptlage.²⁾ Bezeichnet man den Abstand vom Mittelpunkte des Solenoids bis zu dem Mittelpunkt der Magnetnadel mit $\frac{1}{2}e$, den Radius, die Länge und die Windungszahl des Solenoids mit r , l und n , den Radius der mit nur einer Windung versehenen Tangentenbussole mit R , bezeichnet man ferner den Ausschlag, welchen die Magnetnadel anzeigt, wenn ein Strom Tangentenbussole und Solenoid hintereinander und in gleichem Sinne durchfließt, mit α , wenn in entgegengesetztem Sinne, mit α_1 so besteht die Relation:

$$(1) \quad 8r^2 n R \left(1 - 0,19 \frac{l^2}{R^2}\right) \frac{e(1 - \Theta)}{(e^2 - l^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha_1}$$

wo

$$\Theta = 6r^2 \frac{e^2 + l^2}{(e^2 - l^2)^{\frac{3}{2}}} \left(1 + \frac{l^2}{2r^2}\right) - 10r^4 \frac{3e^4 + 10e^2 l^2 + 3l^4}{(e^2 - l^2)^4}$$

l der Polabstand der benutzten Magnetnadel ist.

Bringt man jetzt das Solenoid aus der Entfernung $\frac{1}{2}e$ in eine andere Entfernung $\frac{1}{2}e'$ so erhält man eine der Gleichung (1) entsprechende, in welcher nur e durch e' , Θ durch Θ' und der Ausdruck $(\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \alpha_1)/(\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha_1)$, welcher der Kürze wegen mit p bezeichnet werden soll, durch p' zu ersetzen ist. Combinirt man diese Gleichungen in passender Weise, so ergibt sich:

$$(2) \quad l = \sqrt{\frac{q e^2 - e'^2}{q - 1}} \quad q^2 = \frac{p}{p'} \cdot \frac{e'(1 - \Theta')}{e(1 - \Theta)}$$

1) Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 876. 1890.

2) Das Verfahren ist durchaus ähnlich dem für die Bestimmung des Polabstandes eines Stabmagneten.

Nachdem auf diese Weise l bestimmt ist, findet man dann weiter den Radius des Solenoids aus der Gleichung:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} r^2 &= p \frac{(e^2 - P^2)}{e(1 - \Theta)} \cdot \frac{1}{8 n R \left(1 - 0,19 \frac{l^2}{R^2}\right)} \\ &= p' \frac{(e'^2 - P^2)}{e'(1 - \Theta)} \cdot \frac{1}{8 N R \left(1 - 0,19 \frac{l^2}{R^2}\right)} \end{aligned} \right.$$

Ganz ähnliche Gleichungen lassen sich ableiten für den Fall, dass man das Solenoid in der zweiten Hauptlage, d. h. südlich oder nördlich von dem Magneten der Tangentenbussole aufstellt.¹⁾

Diese Beziehungen hat Hr. Heydweiller dazu benutzt, auf galvanischem Wege die Länge und den Radius des Solenoids zu bestimmen, welches Hr. Roiti²⁾ bei seiner Ohmbestimmung benutzt hat. Das Resultat seiner Messungen fasst Hr. Heydweiller zusammen in dem Satze: „... dass die galvanische Fernwirkung solcher Spulen nach den bisher angewandten Formeln sich nicht mit hinreichender Genauigkeit aus den geometrischen Ausmessungen berechnen lässt, und dass daher alle darauf basirten absoluten Maassbestimmungen wahrscheinlich erheblicher Correctionen bedürfen.“ Hr. Heydweiller beschränkt seine Schlussfolgerung ausdrücklich auf sehr lange Solenoide³⁾, wie mir aber scheint, nicht mit Recht. Es ist bekannt, dass man bei der Berechnung der Fernwirkung einer Spule entweder ausgehen kann von dem Biot-Savart'schen Gesetz und die Wirkung berechnen durch Integration über die sämtlichen Windungen oder aber, dass man sich die geometrischen Endflächen des Solenoids mit magnetischer Masse belegt denken kann und die Wirkung dieser berechnen. Beide Wege führen zu dem gleichen Resultate. Wenn also Hr. Heydweiller durch seine Messungen nachgewiesen hätte, dass die galvanisch bestimmten Grössen des Radius und der Länge eines Solenoids nicht identisch wären mit den geometrisch gemessenen Grössen, so würde man meiner Ansicht nach ganz allgemein daraus folgern müssen, dass die Fernwirkung einer Spule aus dem Biot-Savart'schen

1) Heydweiller, l. c. p. 881.

2) Roiti, *Exn. Rep.* 20. p. 615. 1884.

3) Heydweiller, l. c. p. 886.

Gesetze durch Integration über die Windungen nicht mit genügender Genauigkeit gefunden werden kann, denn in Bezug auf diese Integration besteht kein Unterschied zwischen kurzen und langen Spulen. Es würden mithin nicht nur die Messungen, welche unendlich lange Solenoide benutzen, sondern alle Messungen, bei denen die Fernwirkung galvanischer Spulen benutzt ist, einer Correction bedürfen, denn wenn bei den letzteren auch vielleicht die Länge gar keine Rolle spielt, so würde doch jedenfalls der Radius in Betracht kommen und für diesen glaubt ja Hr. Heydweiller auch eine Differenz zwischen den Resultaten der galvanischen und geometrischen Ausmessungen constataren zu können.¹⁾

Ich habe es deshalb nicht für überflüssig gehalten, die Messungen des Hrn. Heydweiller an einem langen Solenoid zu wiederholen. Meine Messungen bestätigen die von Hrn. Heydweiller gezogene Schlussfolgerung nicht.

Ehe ich indessen dazu übergehe, meine Messungen zu beschreiben, möchte ich darzuthun versuchen, dass auch die Messungen des Hrn. Heydweiller kaum als Beweis für seine Behauptung angesehen werden können.

2. Hr. Heydweiller hat im ganzen vier Messungen in der ersten Hauptlage ausgeführt; die gemessenen Grössen waren

Nr.	e	e'	p	p'
1	323,994 cm	526 469 cm	2,94825	0,58285
2	324,392 „	526,869 „	2,93185	0,58127
3	323,994 „	526,469 „	2,94968	0,58336
4	324,392 „	526,869 „	2,93859	0,58200

Hr. Heydweiller berechnet nun die Versuche in der Weise, dass er stets die in einer Horizontalreihe stehenden Grössen als zu einem Versuche gehörend betrachtet und erhält

Nr.	l	r
1	117,222 cm	15,4892 cm
2	116,940 „	15,4849 „
3	117,104 „	15,4899 „
4	117,249 „	15,4886 „
Mittel	117,129 cm	15,4866 cm
Geomet. Messung	116,707 „	15,4966 „
Differenz	0,36 Proc.	0,064 Proc.

1) Heydweiller, l. c. p. 884.

Offenbar bildet aber jedes e mit seinem p resp. jedes e' mit seinem p' eine in sich abgeschlossene Beobachtung und man ist deshalb berechtigt, wie der Hr. Verfasser auf eine Mittheilung mir auch zu bestätigen die Freundlichkeit hatte, für die Berechnung des l jedes e , p mit jedem e' , p' zu combiniren, ja man muss dies offenbar thun, wenn man ein Urtheil über die erzielte Genauigkeit haben will. Ich habe deshalb diese Rechnungen für die Beobachtungen des Hrn. Heydweiller ausgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, deren Anordnung wohl ohne Weiteres klar ist.

	e_1	e_2	e_3	e_4
e_1'	117,222	116,860	117,372	117,546
e_2'	117,448	116,940	117,457	117,632
e_3'	116,967	116,594	117,104	117,420
e_4'	116,939	116,567	117,084	117,249

Mittel 117,150.

Wie man sieht, beträgt die grösste Abweichung über 0,9 Proc., der mittlere Fehler jedes einzelnen Resultates berechnet sich zu 0,29 Proc. Da erscheint es wohl kaum gerechtfertigt, der noch nicht 0,4 Proc. betragenden Differenz, welche sich zwischen den Resultaten der galvanischen und der geometrischen Ausmessung ergeben hatte, besonderes Gewicht beizulegen. Beachtet man weiter, dass die geometrische Bestimmung des l einer sehr grossen Genauigkeit fähig ist, so wird man, glaube ich, mit voller Berechtigung schliessen dürfen, die hier hervorgetretene Differenz ist auf Kosten der galvanischen Ausmessung zu setzen und nicht, wie es Hr. Heydweiller gethan hat, auf Kosten der geometrischen Bestimmung. Eine Discussion der bei der galvanischen Ausmessung nöthigen Beobachtungen wird diese Schlussfolgerung noch einleuchtender erscheinen lassen.

Hr. Heydweiller hat schon darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass bei seinen Versuchen die Fehler in e und e' mit dem neun- resp. achtfachen, solche in p und p' mit dem 2,5fachen Betrage in dem Werthe von l auftreten. Die Werthe

1) Heydweiller, l. c. p. 885.

von e und e' werden sich bei grosser Sorgfalt mindestens auf 0,01 Proc. genau messen lassen, also nach dieser Seite der Fehler in l sich wohl bestimmt auf 0,1 Proc. herabdrücken lassen. Anders ist die Sache bei den mit p bezeichneten Grössen. Bei dem Abstände e' lagen die Ausschläge der Magnetnadel bei Hrn. Heydweiller's Beobachtungen ¹⁾ zwischen 190 und 40 Scalentheilen, je nachdem Solenoid und Tangentenbussole in gleichem oder entgegengesetztem Sinne wirkten. Nehmen wir einmal an, sie seien gerade $x = 190$ und $x' = 40$ gewesen, so würde sich hieraus ergeben, da A der Scalenabstand = 3000 Sc. war

$$p' = \frac{x - x'}{x + x'} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{x x'}{A^2} \right) = 0,652105.$$

Wäre nun aber x' nur um 0,1 Scalentheil falsch beobachtet, also 40,1 statt 40,0 gefunden, so würde sich ergeben

$$p' = 0,651387,$$

d. h. ein um 0,11 Proc. abweichender Werth. Dadurch würde aber l um 0,28 Proc. falsch werden. Bedenkt man nun, dass bei der Ablesung mit Fernrohr Spiegel und Scala die Zehntel der Millimeter nur durch Schätzung gefunden werden, beachtet man weiter, dass als Stromquelle eine Batterie von 27—35 Daniell'schen Elementen benutzt werden musste, also kleine Stromschwankungen höchst wahrscheinlich nicht zu vermeiden waren, so wird man zugestehen müssen, dass ein Ablesungsfehler von 0,1 mm gewiss nicht zu den Unmöglichkeiten gehört. Ein solcher Fehler von 0,1 mm bei den Ablenkungsbeobachtungen des Magnets würde aber, selbst wenn alle anderen Beobachtungen absolut fehlerfrei wären, was kaum anzunehmen, schon im Stande sein, fast die ganze Abweichung zu erklären, auf welche Hr. Heydweiller den Eingangs erwähnten Schluss betr. des l gründet.

Nicht eigentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei den Messungen des Hrn. Heydweiller hinsichtlich des Radius. r wird berechnet aus der p. 584 angeführten Gleichung (3). Hr. Heydweiller setzt bei der Berechnung der r für das in der Formel vorkommende l den jedesmal aus dem betreffen-

1) Heydweiller, l. c. p. 884.

den Versuche berechneten Werthe ein, also in der p. 585 angeführten Tabelle ist der erste Werth 15,4832 berechnet, indem für l gesetzt ist, 117,222 der zweite Werth $r = 15,4849$ ist berechnet mit $l = 116,940$ etc. Richtiger ist es aber offenbar, bei der Berechnung von r aus den verschiedenen Versuchen stets denselben Werth von l zu benutzen und zwar denjenigen, welchen die Versuche als den wahrscheinlichsten ergeben haben, d. h. den oben gefundenen Mittelwerth $l = 117,150$. Mit diesem l ergeben sich aus Hrn. Heydweiller's Beobachtungen für p folgende Werthe:

1. Versuch	$r = 15,4840$	und	$15,4857$
2. „	$r = 15,4764$	„	$15,4816$
3. „	$r = 15,4878$	„	$15,4892$
4. „	$r = 15,4926$	„	$15,4899$

Mittel $r = 15,4859$

Geomet. Messung $r = 15,4966$ Differenz 0,069 Proc.

Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe ist also wieder bei richtiger Berechnung eine weit weniger gute, als bei der Berechnung Heydweiller's; immerhin könnte es auffällig erscheinen, dass alle Messungen Werthe ergeben haben, die kleiner sind, als das Resultat der geometrischen Ausmessung. Allein hier darf der folgende Punkt nicht übersehen werden. Ich glaube im Vorhergehenden gezeigt zu haben, dass der durch die galvanische Ausmessung gefundene Werth von l kein besonderes Vertrauen verdient, und es scheint mir deshalb sehr beachtenswerth, dass, mit diesem Werthe berechnet, das r zu klein ausfällt, dass hingegen, wenn man für l den durch die geometrische Ausmessung gefundenen Werth 116,707 benutzt, man nun auch für r aus den galvanischen Messungen einen Werth erhält, nämlich $r = 15,4985$, der mit dem geometrisch bestimmten 15,4966 bis auf fast 0,01 Proc. übereinstimmt.

3. Für die Versuche, welche ich selbst angestellt habe nach der Methode des Hrn. Heydweiller, habe ich ein Solenoid benutzt, dass auf einen Glaszylinder gewickelt war. Die genauere Beschreibung der Wickelung soll bei einer anderen Gelegenheit erfolgen. Es genüge hier zu erwähnen, dass unbesponnener Kupferdraht mit Hülfe der Schraube einer Theilmaschine auf den mit aller Sorgfalt geschliffenen Glas-

cylinder gewickelt, und auf diesem nach der Wickelung durch darauf getragene Schellacklösung befestigt war. Auf diese Weise ist für die Isolation wie für die gleichmässige Wickelung eine sehr grosse Sicherheit erzielt. Radius, Länge und Anzahl der Windungen des Solenoids betrugen

$$r = 11,6546 \text{ cm} \quad l = 96,705 \text{ cm} \quad n = 3190.$$

Die Dicke des benutzten Drahtes betrug 0,022 cm.

Die Tangentenbussole bestand aus einem geschliffenen Glasringe, um welchen eine Drahtwindung von demselben Drahte gelegt war, der bei dem Solenoid verwendet war. Das eine Ende des Drahtes war an eine dünne, 30 cm lange Kupferröhre gelöthet, das andere Ende war im Innern dieser Röhre entlang geführt, von ihr isolirt durch eine dünne Glasröhre, in welche es mit Siegelack eingekittet war. Eine Correction wegen der Zuleitung war deshalb bei dieser Tangentenbussole nicht nöthig. Der Magnet der Bussole hatte 1 cm Länge, war an einem Quarzfaden aufgehängt und in den ersten Versuchen nur mit Luftdämpfung versehen, später aber noch in einen Kupferdämpfer eingeschlossen. Der Radius der Tangentenbussole war

$$R = 24,712 \text{ cm.}$$

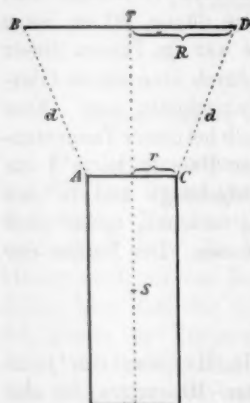
Anfangs verfuhr ich genau wie Hr. Heydweiller¹⁾, es gelang mir aber nicht, bei wiederholten Messungen für die Entfernungen e gut übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ich liess deshalb in der Folge die Tangentenbussole stets an ihrem Orte, stellte das Solenoid westlich resp. östlich davon auf und wählte die Abstände so, dass ich mit einem Comparator, dessen Maassstab 160 cm lang war, direct, unter Vermeidung aller Senkel, die Entfernung von dem Drahte der Tangentenbussole bis zu der ersten Windung des Solenoids messen konnte. Bei jedem Versuche wurde diese Entfernung vor und nach der Bestimmung des p gemessen. Die Resultate wichen höchstens um 0,05 mm von einander ab, stimmten aber meist fast vollkommen überein. Dadurch, dass diese Messungen auf beiden Seiten ausgeführt wurden, also sowohl

1) Heydweiller, l. c. p. 883.

AB als CD der Figur gemessen wurden, erhielt man zugleich eine Controlle, dass die Axen der Tangentenbussole T und des Solenoids S eine gerade Linie bildeten. Aus den so gemessenen Entfernungen d ergab sich das in der Formel benutzte e

$$e = 2 \sqrt{d^2 - (R - r)^2} + l.$$

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die Theilungsfehler des Comparatormaassstabes bekannt waren und dass die Längen alle auf ein Normalmeter bezogen wurden, welches in der Normalaichungscommission mit dem Normal verglichen war. Neun Versuche, in dieser Weise angestellt, ergaben für l die Werthe



96,812, 901, 800, 856, 549, 649,
817, 772, 663, 609

Mittel 96,743.

Sechs Versuche, in der zweiten Hauptlage ausgeführt, ergaben

96,766, 561, 643, 582, 788, 585

Mittel 96,655

Geometrische Ausmessung 96,705.

Ich hatte damals die ganze Methode noch nicht in der Weise kritisch durchgearbeitet, wie ich es im Vorhergehenden angedeutet habe. Ich glaubte deshalb, da ich die Beobachtungen mit der grössten Sorgfalt ausgeführt hatte, trotzdem aber lange nicht die gute Uebereinstimmung unter den Einzelmessungen erreicht hatte, welche Hr. Heydweiller, nach seiner Publication zu urtheilen, erreicht hatte, dass vielleicht doch in dem Solenoid ein Isolationsfehler stecke. Ich wurde in dieser Annahme bestärkt dadurch, dass eine mit diesem Solenoid ausgeführte Ohmbestimmung ganz unmögliche Werthe ergeben hatte.¹⁾ Ich entschloss mich deshalb, das Solenoid abzuwickeln und mit neuem Drahte (Durchmesser 0,0263 cm) so zu bewickeln, dass die Steighöhe der Schraubenlinie, in

1) Später stellte sich heraus, dass die erhaltenen Werthe nur infolge eines Fehlers bei der Ausrechnung falsch gefunden waren.

welcher der Draht um den Glascylinder gelegt wurde, grösser wurde. Radius, Länge und Windungszahl des neu gewickelten Solenoids ergaben sich

$$r = 11,657, \quad l = 96,985, \quad n = 2132.$$

Mit diesem Solenoid habe ich eine grosse Zahl von Beobachtungen in der ersten wie in der zweiten Hauptlage angestellt. Als Stromquelle dienten 33—45 grosse Tudoraccumulatoren. Die Doppelausschläge der Magnetnadel betrugen bei 3,5 m Scalenabstand bei der kleinen Entfernung zwischen Solenoid und Tangentenbussole 1200 bez. 600 Sc., in der grossen Entfernung 500 bez. 10—20 Sc. Trotzdem auf diese Weise die Verhältnisse für die Bestimmung der p bedeutend günstiger waren, als bei Hrn. Heydweiller (ein Ablesungsfehler von 0,1 mm bedingte einen Fehler in p bez. p' von 0,02 bez. 0,04 Proc. gegen 0,045 bez. 0,11 Proc. bei Hrn. Heydweiller), ist es mir nicht gelungen, die Differenzen zwischen den Resultaten der Einzelbeobachtungen unter 0,2 Proc. bis 0,4 Proc. herabzudrücken. Ich halte es deshalb für überflüssig, meine Beobachtungen in extenso mitzuthemen, und beschränke mich darauf, die Mittelwerthe der einzelnen Beobachtungsreihen anzuführen, sowie den grössten und kleinsten Werth, welcher bei einer Beobachtungsreihe vorgekommen ist. Ich bemerke noch, dass für jede neue Versuchsreihe die Apparate neu aufgestellt werden mussten, da der einzige Raum, welcher für die Versuche genügend festen Fussboden hatte, ein grosser Corridor mit Terrazzoboden, mir nur in den Ferien zur Verfügung stand.

Es sind deshalb die einzelnen Beobachtungsreihen vollkommen unabhängig von einander. Jede Beobachtungsreihe ist für sich in der p. 586 angegebenen Weise berechnet, sodass also z. B. acht von einander unabhängige Beobachtungen bei der Ausrechnung 64 Werthe für l ergeben.

	Anzahl der Werthe	Haupt- lage	Grösster Werth	Kleinsten Werth	Mittel
10./9.—13./10. 1891	64	1	97,199	96,787	96,981
18./12. 91—4./1. 92	36	2	97,253	97,030	97,146
12./8.—15./10. 1892	36	1	97,175	96,900	96,971
	16	2	97,221	96,873	96,982
29./3.—20./4. 1893	49	1	97,130	96,753	97,043

Obgleich das Mittel aller dieser Beobachtungen $l=97,024$ nur um 0,04 Proc. verschieden ist von dem durch geometrische Ausmessung gefundenen Werthe $l=96,985$, glaube ich dieser Uebereinstimmung doch nicht unbedingte Beweiskraft beilegen zu sollen, weil, wie erwähnt, bei den Einzelbeobachtungen Abweichungen bis zu 0,4 Proc. vorkommen.

Ich glaube aber auf Grund dieser Beobachtungen sowie der vorstehenden Besprechung der Heydweiller'schen Messungen meine Ansicht dahin aussprechen zu sollen: Die Behauptung des Hrn. Heydweiller, die galvanisch gemessene Länge eines Solenoids stimme mit der geometrisch bestimmten Länge nicht überein, ist durch die Messungen des Hrn. Heydweiller nicht bewiesen, durch meine Beobachtungen aber sehr unwahrscheinlich gemacht. Die Methode des Hrn. Heydweiller erscheint nicht sehr geeignet, diese Frage zu entscheiden.

4. Wie oben schon erwähnt, hatte Hr. Heydweiller aus seinen Messungen weiter noch den Schluss gezogen, dass auch der galvanisch bestimmte Radius nicht übereinstimme mit dem geometrisch gemessenen. Dass seine Messungen nicht als Beweis für diese Behauptung angesehen werden können, glaube ich p. 588 gezeigt zu haben. Meine Messungen liefern, wie ich glaube, den sicheren Beweis, dass diese Behauptung nicht richtig ist. Ich habe gefunden:

10./9.—13./10. 1891	1. Hauptlage	$r = 11,6565$
18./12.—4./1. 1892	2. "	$r = 11,6557$
12./8.—15./10. 1892	1. "	$r = 11,6588$
	2. "	$r = 11,6563$
29./3.—20./4. 1893	1. "	$r = 11,6586$
		Mittel $r = 11,6572$
		Geometr. Messung $r = 11,6570$

Der grösste Werth, welchen je eine Einzelbeobachtung ergeben hat, war 11,6596, der kleinste 11,6540.

Giessen, April 1893.